# Untersuchungen über die Stabilität der Alkoxosalze und die Umesterungsgeschwindigkeit der Alkoxyde

Wilhelm Overbeck

# Untersuchungen über die Stabilität der Alkoxosalze und die Umesterungsgeschwindigkeit der Alkoxyde

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität
zu Marburg

vorgelegt von
Wilhelm Overbeck
aus Dortmund

Marburg 1935

Druck von Fritz Busche in Dortmund

Als Dissertation angenommen
am 26. März 1933

Berichterstatter:
Professor Dr. H. Meerwein

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1933

---

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

# Theoretischer Teil

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554421_0020

H. Meerwein und Th. Bersin[1]) haben nachgewiesen, daß eine ganze Reihe von Metallalkoholaten und Orthosäureestern, für die der Einfachheit halber der Name Alkoxyde vorgeschlagen wird, die Fähigkeit besitzen, sich mit Alkalialkoholaten zu wohldefinierten komplexen Salzen zu vereinigen, die als Alkoxosalze bezeichnet werden, z. B.

$$Al(OC_2H_5)_3 + NaOC_2H_5 = [Al(OC_2H_5)_4]\,Na$$

Die diesen Salzen zu Grunde liegenden Alkoxosäuren lassen sich nicht in Substanz isolieren, doch erkennt man ihre Entstehung daran, daß sich viele Alkoxyde in Alkohol mit saurer Reaktion auflösen. Diese sauren alkoholischen Lösungen lassen sich unter Verwendung von Thymolphtalein als Indikator mit Alkalialkoholatlösungen titrieren. Hierbei wird in einzelnen Fällen, so z. B. bei den Aluminiumalkoholaten, dem Antimonpentaäthylat und dem Telluräthylat, die für ein Äquivalent berechnete Menge Alkali bis zum scharfen Indikatorumschlag verbraucht.

In anderen Fällen beobachtet man jedoch bei der Neutralisation einen ganz allmählichen Farbübergang ohne scharfen Endpunkt, und der Alkaliverbrauch entspricht bei weitem nicht der für ein Äquivalent berechneten Menge. In diesen Fällen besteht also in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen den beiden sich vereinigenden Alkoxyden und dem entstehenden komplexen Alkoholat, z. B.

$$Sb(OC_2H_5)_3 + C_2H_5ONa \rightleftarrows [Sb(OC_2H_5)_4]\,Na$$

Mit zunehmender Verdünnung der Lösungen verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Dissoziationsprodukte, d. h. der Alkaliverbrauch bei Neutralisation der Lösungen der Alkoxyde nimmt ab.

Bei der Untersuchung der Stabilität der komplexen Alkoholate, bzw. der Neigung der Alkoxyde, sich mit Alkoholaten zu vereinigen, hat sich gezeigt, daß die Beständigkeit der komplexen Alkoholate nicht nur von der Natur des Zentralatoms, sondern auch von der Natur des mit dem Zentralatom verbundenen Alkoxyls außerordentlich abhängig ist. So verbrauchen von den Borsäureestern nur der Methyl- und Benzylester, in den betreffenden Alkoholen gelöst, bei der Titration mit n/10 Natriumalkoholatlösungen die für ein Äquivalent berechnete Menge Alkalialkoholat. Dies ergibt sich aus der folgenden von H. Meerwein u. Th. Bersin[2]) mitgeteilten Tabelle. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß nur bei dem Methyl- und Benzylester der Umschlag scharf erfolgt, bei den übrigen Borsäureestern dagegen ein allmählicher Farbübergang zu beobachten ist, sodaß die angegebenen Zahlen nur als angenäherte Vergleichswerte zu betrachten sind.

1) Anm. **476**, 113 ff. (1929).
2) l. c.

| Borsäureester | Lösungsmittel 20 ccm | g Subst. | Verbr. ccm n/10 Alkoholat | Ber. f. 1 Äqu. |
|---|---|---|---|---|
| Methylester | Methylalkohol | 0.3202 | 29,8 | 30.82 |
| Benzylester | Benzylalkohol | 0,2811 | 8,36 | 8,49 |
| Äthylester | Äthylalkohol | 0,2130 | 1,9 | 14,60 |
| n-Propylester | n-Propylalkohol | 0,1212 | 0,4 | 6,45 |
| i-Propylester | i-Propylalkohol | 0,2767 | 0,1 | 14,72 |

Bei dem Vergleich der Titrationsergebnisse beim Borsäure-methyl-, äthyl-, n-prophyl- und i-propylester könnte man zu der Vermutung kommen, daß die Additionsfähigkeit im Wesentlichen durch sterische Ursachen bedingt ist, indem einerseits mit der Verlängerung der Kohlenstoffkette, andererseits mit der Verzweigung derselben die Additionsfähigkeit abnimmt. Daß jedoch dieser sterische Einfluß sicherlich nicht der einzige, die Additionsneigung bestimmende Faktor ist, geht schon daraus hervor, daß sich der Borsäurebenzylester ebenso wie der Borsäuremethylester quantitativ titrieren läßt.

Ich konnte diese Beobachtung noch dadurch erweitern, daß ich zeigen konnte, daß auch der Borsäureallylester und der Borsäureester des Glycolmonomethyläthers, $B(OCH_2.CH_2.OCH_3)_3$, bei der Titration mit Alkalialkoholatlösungen in ca. 0,015 molaren Lösungen 85—86% der für ein Äquivalent berechneten Alkalimenge bis zur Neutralisation verbrauchen.

Für eine genauere Untersuchung über die Additionsfähigkeit der Alkoxyde für Alkalialkoholate, insbesondere deren Abhängigkeit von der Natur des Zentralatoms und der Natur des Alkoxyls, sind diese Titrationen wegen der unscharfen Farbumschläge völlig ungeeignet. Trotzdem besitzen derartige Untersuchungen ein besonderes Interesse, weil bisher über die Stabilität von Molekülverbindungen und ihre Abhängigkeit von der Natur der Reaktionspartner noch außerordentlich wenig bekannt ist. Ich habe mich daher nach einer anderen Methode umgesehen, um die Fähigkeit der Alkoxyde zur Anlagerung von Alkalialkoholaten bzw. die Stabilität der Alkoxosalze quantitativ zu bestimmen, und fand eine solche in der Menthoninversionsmethode.

Die Methode geht zurück auf eine Beobachtung von Beckmann[3]), der fand, daß das Menthon unter dem Einfluß von Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch invertiert wird. Wie wir heute wissen, entsteht bei dieser Inversion nicht das Spiegelbildisomere der Ausgangssubstanz, sondern ein stereoisomeres Isomenthon. Da auch das Isomenthon durch Alkali in Menthon umgelagert wird, handelt es sich bei dieser Inversion um einen umkehrbaren Vorgang, der bis zu einem Gleichgewicht zwischen den beiden Komponenten führt:

$$\text{l-Menthon} \rightleftarrows \text{d-Isomenthon}$$

$$[\alpha]_D = \text{ca} - 27 \text{ Grad} \qquad [\alpha]_D = +93 \text{ Grad}$$

3) Ann. **250**, 342 (1889).

Wie zuerst von Vorländer[4]) nachgewiesen wurde, und später von Tubandt[5]) in einer ausgedehnten Untersuchung bestätigt wurde, ist die Geschwindigkeit der Menthoninversion und ebenso die Inversion des Isomenthons in alkoholischer Lösung der Alkoholatkonzentration wenigstens bei höheren Konzentrationen bis zu einer Molarität von 0,005 proportional.

Die Geschwindigkeit der Menthoninversion wird durch Neutralsalze nicht beeinflußt. Das Natriumalkoholat wirkt lediglich als Katalysator und wird bei der Reaktion nicht verbraucht. Das Menthon bleibt völlig unverändert, und die Inversionsgeschwindigkeitskonstante ist unabhängig von der im Versuch angewandten Menthonkonzentration. Damit ist eine bequeme Methode gegeben, um die Alkoholatkonzentration von alkoholischen Lösungen quantitativ zu bestimmen. Bereits Vorländer[6]) hat diese Methode angewendet, um die Salzbildung schwacher Säuren z. B. vom Malonsäureester oder Aconitsäureester in alkoholischen Lösungen zu untersuchen.

Die Inversion des Menthons und des Isomenthons ist eine umkehrbare, monomolekulare Reaktion, für deren Geschwindigkeit die folgende Gleichung gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x) - k'\ (a' + x) \quad ,$$

in der x die Anzahl der zur Zeit t umgesetzten Moleküle, a die Anfangskonzentration der sich umsetzenden, a' der sich bildenden Molekülgattung bedeuten. k und k' sind die Geschwindigkeitskonstanten der beiden einander entgegengesetzten Reaktionen. Durch Integration und geeignete Umformung geht die Gleichung über in die folgende:

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}$$

in der $\xi$ den für das Gleichgewicht geltenden Wert von x bedeutet. $\xi$ und x können direkt durch die abgelesenen Drehungswinkel ausgedrückt werden, so daß die Gleichung übergeht in die folgende:

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\rho\infty - \rho o}{\rho\infty - \rho^t}$$

in der $\rho o$ den Drehungswinkel zur Zeit t=o, $\rho^t$ den Drehungswinkel zur Zeit t, und $\rho\infty$ den Drehungswinkel beim Gleichgewicht bedeutet.

Die Geschwindigkeit der Inversion ist abhängig von der Natur des Alkohols bzw. des Alkoholats. Ebenso ist der Drehungswinkel des angewandten Menthons, wie auch der Drehungswinkel der Gleichgewichtsmischung in den verschiedenen Alkoholen verschieden. Zur Bestimmung der Alkoholatkonzentrationen in alkoholischen Lösungen muß also zunächst die Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeitskonstanten k und k' von der Konzentration des betreffenden Alkoholats ermittelt werden.

---

4) B. 36 I, 273 (1903).
5) Anm. **339**, 41 (1905); Anm. **354**, 259 (1907); Anm. **377**, 284 (1910).
(1910).
6) l. c.

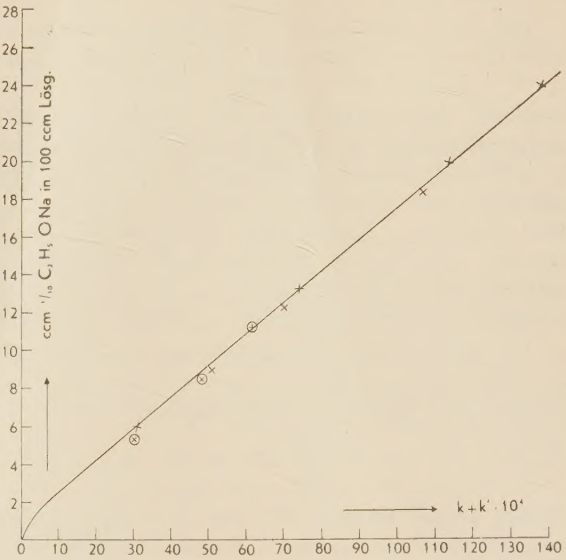
Die einzelnen von mir für die verschiedenen Alkohole bestimmten Werte sind im experimentellen Teil angegeben. An dieser Stelle möge nur in Form einer Kurventafel als Beispiel die Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit von der Natriumäthylatkonzentration in Äthylalkohol gezeigt werden.

Tafel 1

Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon bzw. d-Isomenthon durch Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration. t = 25°

+ mit Menthon bestimmte Werte

⊕ mit Isomenthon bestimmte Werte



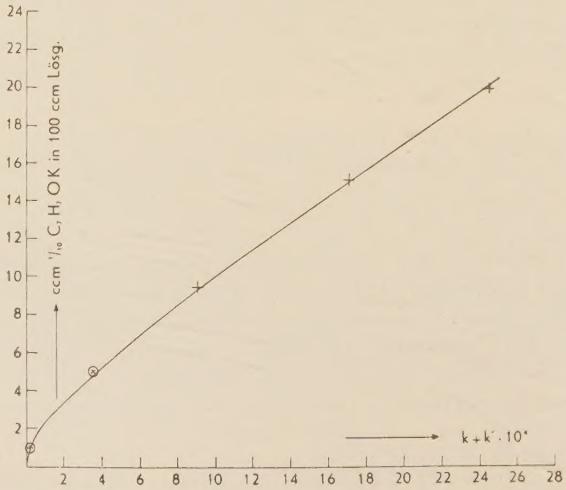

Man sieht, daß die Inversionsgeschwindigkeit der Alkoholatkonzentration proportional ist. Dies gilt jedoch nur, wie Tubandt[7]) bereits festgestellt hat, für Konzentrationen oberhalb 0,005—0,007. Bei geringeren Alkoholat-Konzentrationen ist die Inversionsgeschwindigkeit relativ geringer. Dies zeigen die beiden folgenden mit Kaliumbenzylat und Natriummethylglykolat ausgeführten Versuche.

Tafel 2

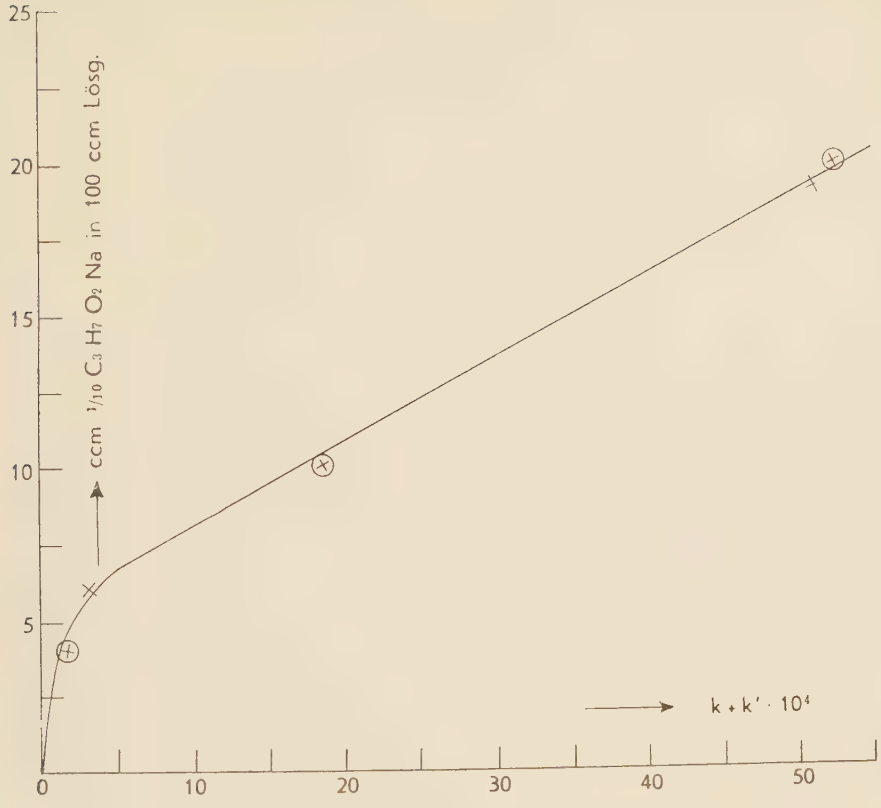
Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon bzw. d-Isomenthon durch Kaliumbenzylat in benzylalkoholischer Lösung in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration. t = 25°

+ mit Menthon bestimmte Werte

⊕ mit Isomenthon bestimmte Werte




7) l. c.




Tafel 3

Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon bzw. d-Isomenthon durch Natriummethylglykolat in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration in einer Lösung von Glykolmonomethyläther. $t = 25^0$

+ mit Menthon bestimmte Werte

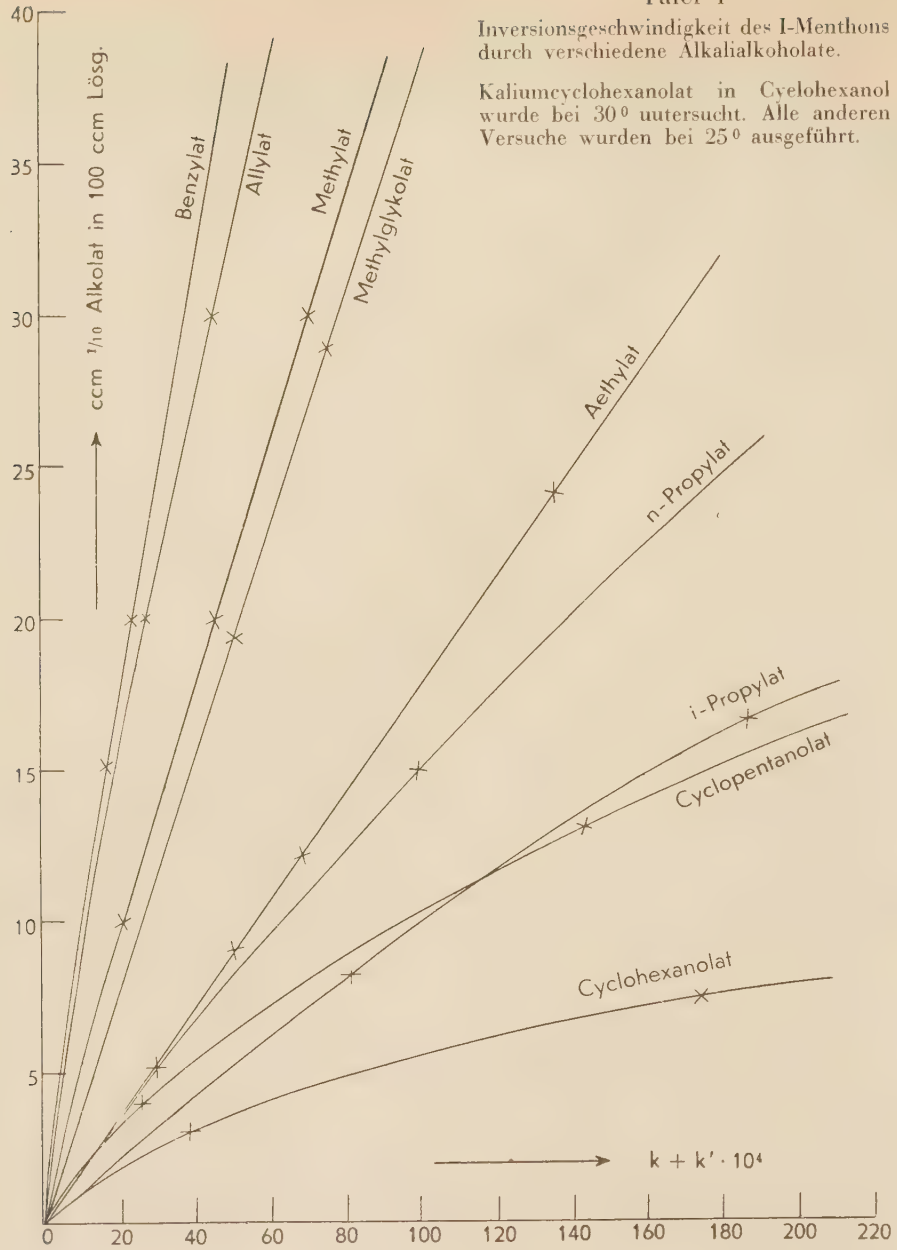
⊕ mit d-Isomenthon bestimmte Werte

Von besonderem Interesse ist die überraschend große Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit von der Natur des Alkoholats. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Kurventafel zusammengestellt.

## Tafel 4

Inversionsgeschwindigkeit des I-Menthons durch verschiedene Alkalialkoholate.

Kaliumcyclohexanolat in Cyclohexanol wurde bei 30° untersucht. Alle anderen Versuche wurden bei 25° ausgeführt.




Bei den gesättigten aliphatischen Alkoholen nimmt die Inversionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht, sowie beim Übergang von den primären zu den sekundären Alkoholen zu. Besonders gering ist die Inversionsgeschwindigkeit in Benzylalkohol, Allylalkohol, und in Glykolmonomethyläther. Offenbar besteht ein Zusammenhang zwischen der Basizität der Alkohole und dem Einfluß ihrer Alkalialkoholate auf die Inversionsgeschwindigkeit, so zwar,

daß mit zunehmender Basizität der Alkohole die Inversionsgeschwindigkeit wächst. Nun ist allerdings über die Basizität der Alkohole so gut wie nichts bekannt[8]). Jedoch kann man annehmen, daß dieselbe der Basizität der entsprechenden primären Amine parallel geht. In der nachfolgenden Tabelle sind die Dissoziationskonstanten der in Frage kommenden Amine, so weit sie bekannt sind, zusammengestellt[9]).

| Amine | k |
|---|---|
| Methylamin | $6{,}4.10^{-4}$ |
| Äthylamin | $5{,}6.10^{-4}$ |
| n-Propylamin | $4.7.10^{-4}$ |
| i-Propylamin | $5.3.10^{-4}$ |
| Allylamin | $5.7.10^{-5}$ |
| Aminoäthylalkohol | $3.0.10^{-5}$ |
| Benzylamin | $2{,}4.10^{-5}$ |

An Stelle des Wertes für das unbekannte Methoxyäthylamin ist der Wert für Aminoäthylalkohol aufgeführt unter der Annahme, daß zwischen diesen beiden Verbindungen kein erheblicher Unterschied bestehen wird. Ein Vergleich der Dissoziationskonstanten der Amine mit dem Einfluß der entsprechenden Alkohole bzw. Alkoholate auf die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons läßt in der Tat erkennen, daß eine weitgehende Parallele zwischen der Basizität der Alkohole und ihrem Einfluß auf die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons besteht.

Nach Erledigung dieser Vorarbeiten konnte an die eigentliche Aufgabe, die Untersuchung der Anlagerungsfähigkeit der Alkalialkoholate an die Alkoxyde und ihrer Abhängigkeit von der Natur des Alkoxyds herangegangen werden. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zu den alkoholischen Menthon-Alkoholatlösungen die dem Alkoholat entsprechende Menge des betreffenden Alkoxyds hinzugegeben und die Inversionsgeschwindigkeit beobachtet wurde. Aus den so gewonnenen Inversionskonstanten ließ sich die Menge an nicht addiertem freiem Alkalialkoholat aus den aufgestellten Kurvenbildern ermitteln.

Diese an sich außerordentlich einfache Methode wird beeinträchtigt durch die ungeheure Empfindlichkeit der Alkoxyde gegen Spuren von Feuchtigkeit. Da hierdurch die Alkoxyde praktisch momentan verseift werden, kann auf diese Weise eine größere Additionsfähigkeit der Alkoxyde vorgetäuscht werden. Trotzdem alle Versuche unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit vorgenommen wurden, ließen

8) Anmerkung. Meisenheimer, Ann. 482, 142, hat die Stabilität der Alkoholsalzsäureverbindungen untersucht und folgendes Ergebnis erzielt:

| Alkohol | Assoziationsgrad |
|---|---|
| Äthylalkohol | 0,94 |
| Allylalkohol | 0,71 |
| Benzylalkohol | 0,58 |
| Phenol | 0,18 |

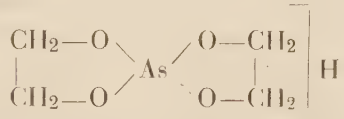
9) Nach Landolt-Börnstein.

sich nicht alle Ergebnisse mit der wünschenswerten Genauigkeit reproduzieren. In diesen Fällen mußten mehrere Versuche ausgeführt und die Mittelwerte dieser Versuche verwendet werden.

Zunächst wurde der Einfluß des Zentralatoms des Alkoxyds auf die Additionsfähigkeit festgestellt. Schon aus den Titrationsergebnissen geht hervor, daß die Additionsfähigkeit mit zunehmendem elektropositiven Charakter des Zentralatoms wächst. Während die Borsäureester der höher molekularen Alkohole bei der Neutralisation nur einen Bruchteil der berechneten Alkalialkoholatmenge verbrauchen, lassen sich sämtliche Aluminiumalkoholate scharf einbasisch titrieren. Von den Estern des Phosphors, Arsens und Antimons zeigen bei der Titration nur die Antimonigsäureester einen wenn auch bei weitem nicht quantitaven Alkoholatverbrauch. Diese Ergebnisse wurden von mir durch die Menthoninversionsmethode bestätigt. Die nachstehende Tabelle enthält die mit Hilfe dieser Methode ermittelten Mengen an Natriumäthylat, welche unter gleichen Bedingungen vom Phosphorigsäure-, Arsenigsäure- und Antimonigsäureester addiert werden.

| Substanz | Anlagerung v. $NaOC_2H_5$ in 0,03 mol. Lösung in % |
|---|---|
| $P(OC_2H_5)_3$ | 21,0 |
| $As(OC_2H_5)_3$ | 38,7 |
| $Sb(OC_2H_5)_3$ | 76,3 |

Das Ergebnis stimmt insofern mit den bei der direkten Titration gewonnenen Resultaten überein, als von diesen drei Estern mit einwertigen Alkoholen nur bei den Antimonigsäureestern durch Titration die Anlagerungsfähigkeit für Natriumalkoholat nachgewiesen werden konnte. Die Arsenigsäureester einwertiger Alkohole zeigen in alkoholischer Lösung keinen Alkoholatverbrauch. Dagegen gibt sich die Fähigkeit zur Bildung von Alkoxosäuren des Arsens durch die von W. Kairies[10]) nachgewiesene saure Natur des Arsenigsäureglykolesters



kund. Bei den Phosphorigsäureestern konnte bisher die Fähigkeit zur Bildung von Alkoxosäuren bzw. ihren Salzen nicht nachgewiesen werden. Die Menthoninversionsmethode erweist sich also als empfindlicher als die bisher angewandte Methode der direkten Titration.

Um die Abhängigkeit der Additionsfähigkeit der Alkoxyde für Alkalialkoholate von der Natur des Alkoxyls festzustellen, wurden zunächst die Borsäureester des Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Cyclohexyl- und Cyclopentylalkohols

10) Dissertation Marburg 1930.

untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Alkoholatkonzentrationen konnten in diesem Falle nicht ganz gleich gewählt werden, da in einzelnen Fällen die entstehenden komplexen Boralkoholate zu schwer löslich sind und sich daher aus den konzentrierten Lösungen ausscheiden.

| Borsäureester | Anlagerung v. Alkoholat in % | Konz. d. Lösg. mol/Liter |
|---|---|---|
| Methylester | 100 | 0,026 |
| Äthylester | 92 | 0,030 |
| | 91,1 | 0,025 |
| | 86 | 0,010 |
| n-Propylester | 82,9 | 0,011 |
| i-Propylester | 36,5 | 0,012 |
| Cyclohexylester | 38,4 | 0,008 |
| Cyclopentylester | 60,0 | 0,011 |

Man sieht, wie das schon aus den Ergebnissen der Titration der Borsäureester hervorgeht, daß mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols, sowie beim Übergang vom primären zum sekundären Alkohol die Additionsfähigkeit der entsprechenden Borsäureester abnimmt.

Hierbei handelt es sich offenbar um einen sterischen Einfluß. Dies geht besonders deutlich hervor aus einem Vergleich der Additionsfähigkeit des Borsäure-cyclohexylesters und Borsäure-cyclopentylesters. Während der Borsäure-cyclohexylester etwa die gleiche Additionsfähigkeit besitzt wie der Isopropylester, ist dieselbe beim Cyclopentylester erheblich größer. Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung[11]), daß bei sterisch behinderten Reaktionen die Cyclopentanderivate eine erheblich größere Reaktionsgeschwindigkeit besitzen, als die entsprechenden Cyclohexanverbindungen und hängt mit der Festlegung der Kohlenstoffatome in den Cyclopentanverbindungen zusammen.

Die beträchtliche Abnahme der Additionsfähigkeit beim Übergang von den Methylestern zu den Äthylestern zeigt sich noch deutlicher bei den Kieselsäureestern.

| Ester | Anlagerung v. Alkoholat i. 0,03 mol Lösung in % |
|---|---|
| $Si(OCH_3)_4$ | 54,7[1]) |
| $Si(OC_2H_5)_4$ | 26 |

1) Ausgeführt von P. Pöhls.

Die Untersuchung der Borsäureester des Benzylalkohols, Allylalkohols und des Glykolmonomethyläthers mit Hilfe der Inversionsmethode ergab in allen Fällen

11) Anm. Vergleiche z. B. die Geschwindigkeit der Phenylhydrazonbildung der cyclischen Ketone. Petrenko-Kritschenko, Anm. **341**, 154 (1905).

eine quantitative Alkoholataddition. Um zwischen der Additionsfähigkeit der Ester dieser drei Alkohole entscheiden zu können, habe ich die entsprechenden Kieselsäure- und Arsenigsäureester untersucht, deren Additionsfähigkeit, wie wir bereits oben gesehen haben, erheblich geringer ist, wie die der Borsäureester. Die folgenden beiden Tabellen geben eine Übersicht über die gewonnenen Resultate. Die Versuche wurden bei zwei verschiedenen Konzentrationen, und zwar mit 0,01 und 0,02 molaren Lösungen ausgeführt. Wie es die Theorie verlangt, nimmt die Addition mit wachsender Konzentration zu. Dazu ist zu bemerken, daß es mir angesichts der außerordentlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Arsenigsäureallylesters nicht gelang, in diesem Fall einwandfreie Ergebnisse zu erzielen.

| Arsenigsäureester | Anlagerung v. Alkoholat in % bei einer Konzentration mol/Liter | |
|---|---|---|
| | 0,01 | 0,02 |
| $As(OCH_2.C_6H_5)_3$ | 86,0+ | 87,0 |
| $As(OCH_2.CH_2.OCH_3)_3$ | 67,0 | 69,5 |
| $As(OCH_3)_3$ | 53,7+ | |

+ Mittel aus 2 Versuchen

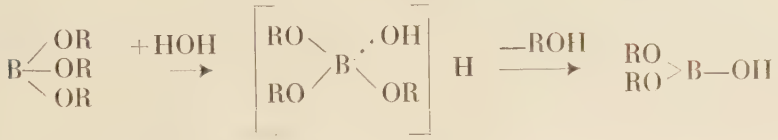
| Kieselsäureester | Anlagerung v. Alkoholat in % bei einer Konzentration mol/Liter | |
|---|---|---|
| | 0,01 | 0,02 |
| $Si(OCH_2.C_6H_5)_4$ | 43 + | 52 |
| $Si(OCH_2.CH_2.OCH_3)_4$ | 33,8+ | 45,9+ |
| $Si(OCH_2.CH=CH_2)_4$ | 26 + | 34 |
| $Si(OC_2H_5)_4$ | 11,7++ | |

+ Mittel aus 2 Versuchen.
++ Mittel aus 3 Versuchen.

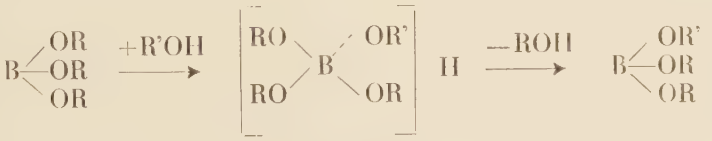
Faßt man die Ergebnisse dieser Versuche mit den bei den Borsäureestern erhaltenen zusammen, so ordnen sich die Alkohole nach zunehmender Additionsfähigkeit ihrer Alkoxyde in folgender Reihenfolge: Cyclohexylalkohol, Isopropylalkohol, Cyclopentylalkohol, n-Propylalkohol, Äthylalkohol, Methylalkohol, Allylalkohol, Glykolmonomethyläther, Benzylalkohol.

Dieser Reihenfolge entspricht weitgehend die oben erörterte Abnahme der Basizität der entsprechenden Alkohole. Es ergibt sich also, daß abgesehen von sterischen Einflüssen, die Additionsfähigkeit der Alkoxyde für Alkalialkoholate mit zunehmendem elektropositiven Charakter des Alkoxyls anwächst. Die Stabilität der Alkoxosalze nimmt also mit zunehmender Polarität des Alkoxyds zu.

Es ist von B. Rank [12]) an den Borsäureestern nachgewiesen worden, daß die Verseifung dieser Ester so erfolgt, daß sich zunächst ein Molekül Wasser, bezw. Alkalihydroxyd an das Boratom unter Bildung einer Alkoxohydroxosäure bzw. ihres Salzes anlagert und daß dann in zweiter Phase Alkohol abgespalten wird, entsprechend folgendem Schema:



Durch weitere aufeinanderfolgende Anlagerung von Wasser und Abspaltung von Alkohol wird dann schließlich der Borsäureester vollständig verseift. Da beide Reaktionen praktisch momentan verlaufen, erklärt sich die unmeßbar rasche Verseifung der Borsäureester[13]). Die gleiche Reaktionsfolge: Anlagerung an das Boratom und Wiederabspaltung vollzieht sich auch bei der Umesterung der Borsäureester:



Es ist daher zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Umesterung der Orthosäureester mit ihrer Neigung zur Anlagerung von Alkohol, d. h. also mit der Stabilität ihrer Alkoxosalze zunimmt. Die Geschwindigkeit der Umesterung läßt sich, wie bereits B. Rank an den Borsäureestern gezeigt hat, in einfacher Weise durch Auflösen eines optisch aktiven Alkohols, z. B. l-Menthol oder d-Borneol, in dem entsprechenden Orthosäureester und zeitliche Verfolgung der Drehungsänderung, welche beim Übergang des Ausgangsesters in den Ester des betreffenden optisch aktiven Alkohols eintritt, bestimmen. Auf diese Weise hat bereits B. Rank nachgewiesen, daß die Umesterung des Borsäuremethylesters mit l-Menthol und d-Borneol unmeßbar rasch erfolgt, indem sich beim Auflösen dieser Alkohole in Borsäuremethylester sofort eine konstant bleibende Drehung einstellt, welche annähernd der Drehung des Borsäure-l-menthylesters bzw. Borsäure-d-bornylesters entspricht.

Um zu zeigen, daß in der Tat ein Zusammenhang zwischen der Umesterungsgeschwindigkeit der Orthosäureester mit ihrer Additionsfähigkeit für Alkohole bzw. Alkoholate besteht, habe ich unter Verwendung der gleichen Methode die Umesterungsgeschwindigkeit einer ganzen Reihe Orthosäureester untersucht.

12) Dissertation Marburg 1932.

13) Auch die Veresterung der Borsäure verläuft sehr rasch, wenn nicht momentan. Die Angabe von Hückel (A. **477**, 142), daß sich Borsäure mit Cyclohexanol nicht verestern lasse, ist unrichtig. Aus ½ Mol Borsäure und 3 Mol Cyclohexanol konnte der Borsäure-cyclohexylester durch einfache Destillation in 96prozentiger Ausbeute erhalten werden.

Da der Borsäure-isopropylester, wie oben gezeigt, eine weit geringere Neigung zur Anlagerung von Alkohol bzw. Alkoholat besitzt wie der Borsäuremethylester, habe ich zunächst die Rank'schen Versuche unter Verwendung des Borsäure-isopropylesters nochmals wiederholt. Es zeigte sich jedoch, daß auch die Umesterungsgeschwindigkeit des Borsäure-isopropylesters außerordentlich rasch, wenn nicht momentan eintritt, da in der Zeit, welche zum Auflösen des l-Menthols in Borsäure-isopropylester erforderlich ist (3 Minuten), bereits eine vollständige, dem Gleichgewicht zwischen den beiden Estern entsprechende Umesterung eingetreten war.

Ein ähnliches Ergebnis hatte die Untersuchung der Umesterungsgeschwindigkeit der Antimonigsäureester. Auch hier erfolgt die Umesterung mit dem l-Menthol so rasch, daß nach dem Auflösen des l-Menthols in Antimonigsäureäthylester bereits der Endpunkt der Drehungsänderung erreicht war.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Arsenigsäureestern. Hier zeigte es sich, daß die Umesterung der Arsenigsäureester mit l-Menthol Zeit gebraucht, wie sich an der Änderung des Drehungswinkels nach der Auflösung von l-Menthol in Arsenigsäureester ergab.

Zur Ausführung der Versuche wurden 12 Millimol Menthol, 1,8739 g, in 20 ccm des betreffenden Arsenigsäureesters gelöst und die Änderung der Drehung bei 25 Grad im Polarisationsapparat verfolgt. Da der Arsenigsäureester in sehr großem Überschuß vorhanden ist, seine Menge während der Reaktion also praktisch konstant bleibt, verläuft die Reaktion pseudomonomolekular, sodaß die Geschwindigkeitskonstanten nach der weiter oben abgeleiteten Gleichung

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\rho\infty - \rho_0}{\rho\infty - \rho^t}$$

errechnet werden können. Als Endwinkel $\rho\infty$ wurde derjenige Winkel angenommen, bei dem auch nach 24 Stunden keine Drehungsänderung mehr zu beobachten war. Wie das Beispiel beim Arsenigsäuremethylester zeigt, werden für k + k' befriedigende Konstanten erzielt. Der Endwinkel der Drehung entspricht nicht der Drehung des Arsenigsäurementhylesters in Petroläther, sondern liegt, wie die folgende Tabelle zeigt, zwischen dem Drehungswinkel des l-Menthols und demjenigen des Arsenigsäure-l-menthylesters.

| Substanz | Millimol in 20 ccm Lösungsm. | Abgeles. Winkel bei 25 Grad |
|---|---|---|
| l-Menthol-Petroläther | 12 | —10,23 |
| l-Menthol-Arsenigsäure-methylester (Endwinkel) | 12 | —20,50 |
| Arsenigsäure-l-menthyl-ester-Petroläther | 4 | —30,64 |

Es zeigt sich also, wie das ja auch nicht anders zu erwarten war, daß keine vollständige Umesterung des Arsenigsäure-methylesters eingetreten war, sondern daß sich ein Gleichgewicht zwischen dem Arsenigsäure-methylester und Arsenigsäure-l-menthylester, bzw. gemischtem Ester einstellt.

Bei dem analog mit Phosphorigsäureester ausgeführten Versuch ergab sich, daß in diesem Falle anscheinend keine Umesterung eintritt. Die Drehung des l-Menthols in Phosphorigsäure-äthylester blieb innerhalb 50 Stunden praktisch konstant und zeigte, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, annähernd den gleichen Drehungswinkel wie die entsprechende Menge l-Menthol.

| Substanz | Millimole in 20 ccm Lösung | Abgeles. Winkel bei 25 Grad |
|---|---|---|
| l-Menthol-Äthylalkohol | 12 | —10,21 |
| l-Menthol-Phosphorigsäure-äthylester | 12 | —10,65 |

Es fällt also, wie es auch erwartet wurde, die Umesterungsgeschwindigkeit vom Antimonigsäureester über den Arsenigsäureester zum Phosphorigsäureester stark ab und entspricht der Additionsfähigkeit dieser Ester für Alkohole bzw. Alkoholate.

Auch beim Kieselsäureester beobachtet man eine zeitliche Umesterungsgeschwindigkeit, die noch erheblich kleiner ist, wie diejenige der Arsenigsäureester[14]). Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf eines Umesterungsversuches des Kieselsäure-äthylesters mit l-Menthol.

| Substanz | Millimole in 20 ccm Lösung | Abgeles. Winkel bei 25 Grad |
|---|---|---|
| l-Menthol-Äthylalkohol | 16 | —13,61 |
| l-Menthol-Kieselsäure-äthylester (Endwinkel) | 16 | —20,60 |
| Kieselsäure-l-menthylester-Petroläther | 4 | —25,26 |

Entsprechend der Vierwertigkeit des Siliciums wurde die Menge an l-Menthol um ⅓ größer gewählt, wie bei dem Arsenigsäureester. Angesichts der geringen Umesterungsgeschwindigkeit bereitet in diesem

14) Auch die Verseifung der Kieselsäureester durch Alkali erfolgt recht langsam. Immerhin wird der Kieselsäure-cyclohexylester beim 4stündigen Kochen mit 10proz. Kalilauge zu 65 %, der Kieselsäurebenzylester nach 5stündigem Kochen mit derselben Lauge zu 74 % verseift. Dies sei im Hinblick auf die Angaben von Hückel und Mitarbeitern [A. 377, 149 (1930)] mitgeteilt, wonach die Kieselsäureester des l-Menthols und einiger Dekalole selbst nach 6stündigem Kochen mit 50proz. Kalilauge nicht nennenswert verändert werden.

Falle die Bestimmung des Endwinkels einige Schwierigkeiten. Es dauert einige Tage, bis die Drehung konstant bleibt. Auch hier liegt, wie bei den Arsenigsäureestern, der beobachtete Endwinkel zwischen demjenigen der äquivalenten Menge l-Menthol und demjenigen des Kieselsäure-l-menthylesters. Die Umesterung erfolgt also auch in diesem Fall nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewicht.

Die geringe Umesterungsgeschwindigkeit des Kieselsäureäthylesters gegenüber dem Arsenigsäureäthylester entspricht der geringeren Additionsneigung, der Kieselsäureester für Alkohole bzw. Alkoholate.

Aus der folgenden Tabelle ist der Zusammenhang zwischen Umesterungsgeschwindigkeit und Additionsfähigkeit der verschiedenen Orthosäureester ersichtlich.

| Substanz | Anlagerung v. $NaOC_2H_5$ in 0.03 mol. Lösg. in % | Umesterungsgeschwindigkeitskonstante $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| Borsäureäthylester | 92 | $\infty$ |
| Antigmonigsäureäthylester | 77 | $\infty$ |
| Arsenigsäureäthylester | 40,3 | 90,4 |
| Kieselsäureäthylester | 26 | 4,6 |
| Phosphorigsäureäthylester | 21,3 | 0 |

Zum Zwecke der weiteren Betätigung dieses Ergebnisses habe ich dann noch die Umesterungsgeschwindigkeiten verschiedener Arsenigsäure- und Kieselsäureester mit l-Menthol untersucht. Die folgende Tabelle enthält zunächst die bei den Kieselsäureestern gefundenen Resultate.

Umesterungsgeschwindigkeit der Kieselsäureester mit l-Menthol.
16 Millimol Menthol in 20 ccm Ester.
Temperatur 25 Grad.

| Kieselsäureester | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|
| Methylester | 3,68 |
| Äthylester | 4,56 |
| n-Propylester | 0,18 |
| i-Propylester | 0,16 |

Wie man sieht, nimmt die Umesterungsgeschwindigkeit im allgemeinen mit abnehmender Stabilität der Alkoxosalze ab. Die beim Kieselsäure-äthylester beobachtete Abweichung dürfte mit den experimentellen Schwierigkeiten zusammenhängen, die bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auftreten und die namentlich bedingt sind einmal durch die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Ester, andererseits durch die Schwierigkeit, bei der außerordentlich langsam verlaufenden Umesterung den Endwinkel genau zu bestimmen. Um in diesen Fällen den Endwinkel überhaupt ermitteln zu können, war es notwendig, das Reaktionsgemisch längere Zeit (ca. 10 Stunden) auf 70—80 Grad zu erwärmen. Es ist klar, daß unter diesen Umständen das Gleichgewicht nicht vollständig demjenigen bei 25 Grad entspricht.

Während bei den Kieselsäureestern die Versuchsergebnisse noch wenigstens einigermaßen den Erwartungen entsprachen, wurden bei der Bestimmung der Umesterungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Arsenigsäureester mit l-Menthol Ergebnisse erzielt, deren Deutung bisher nicht gelungen ist. In der folgenden Tabelle sind die Umesterungsgeschwindigkeiten der verschiedenen von mir untersuchten Arsenigsäureester mit l-Menthol zusammengestellt..

Umesterungsgeschwindigkeit der Arsenigsäureester mit l-Menthol.
12 Millimol Menthol in 20 ccm Ester.
Temperatur 25 Grad.

| Arsenigsäureester | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|
| Methylester | 41,2 |
| Äthylester | 90,4 |
| n-Propylester | 249 |
| i-Propylester | 38 |

Hier zeigt sich also, daß ganz entgegen den Erwartungen die Umesterungsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht des Alkoxyls zunimmt. Nur die geringe Umesterungsgeschwindigkeit beim Arsenigsäure-i-propylester entspricht einigermaßen den Erwartungen. Ob die gefundenen Werte tatsächlich reell sind, oder was ich für wahrscheinlicher halte, mit der enormen Wasserempfindlichkeit der Arsenigsäureester zusammenhängen, vermochte ich nicht zu entscheiden. Es ist sehr gut möglich, daß die bei der Verseifung eventuell auftretende Arsenige Säure die abnormen Umesterungsgeschwindigkeiten bedingt.

Abgesehen von diesen Unstimmigkeiten kann man das Ergebnis der vorliegenden Arbeit dahin zusammenfassen, daß die Stabilität der Alkoxosalze wächst mit zunehmendem polaren Bau des Alkoxyds, und daß die Umesterungsgeschwindigkeit der Orthosäureester der Stabilität der Alkoxosalze parallel geht.

# Experimenteller Teil

## I. Darstellung der Ester.

Die Borsäureester wurden teils aus Borsäureanhydrid, Alkohol und Schwefelsäure, teils durch Umesterung aus Borsäureäthylester dargestellt. Die Arsenigsäureester und die Kieselsäureester, und der Phosphorigsäureäthylester wurden aus den Chloriden oder durch Umesterung der Methyl- bzw. Äthylester gewonnen.

### Borsäure-methylester[1]).

70 g Borsäureanhydrid (1 Mol) wurden mit 380 g absolutem Methylalkohol (12 Mol) unter Rückfluß gekocht, bis der größte Teil gelöst war. Die eisgekühlte Lösung wurde mit 80 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei die Säure innerhalb kurzer Zeit in großen Portionen eingegeben wurde. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten. Die obere Schicht besteht zum größten Teil aus Ester. Die untere Schicht wurde bis 75 Grad abdestilliert und das Destillat nochmal auf die gleiche Weise mit 50 ccm konz. Schwefelsäure behandelt. Die vereinigten oberen Schichten (145 g) läßt man drei Tage über Chlorcalcium stehen und fraktioniert dann mehrmals mit einer Widmerkolonne. Der zwischen 68 und 71 Grad[2]) siedende Anteil (95 g) besteht, wie die folgende Analyse zeigt, aus reinem Borsäuremethylester. Die Ausbeute beträgt demnach 46% der Theorie.

0,2508 g Substanz verbrauchten 24,0 ccm 0,1 n NaOH
0,2138 g Substanz verbrauchten 20,8 ccm 0,1 n NaOH
$B(OCH_3)_3$ B ber. 10,42 gef. 10,40; 10,42

### Borsäure-äthylester.

Die Darstellung erfolgt auf die gleiche Weise wie beim Borsäuremethylester. Nur wurde das Reaktionsgefäß nicht gekühlt und nach jedem Zufluß von konz. Schwefelsäure kräftig umgeschüttelt, um den sich bildenden Niederschlag wieder in Lösung zu bringen. Angewandt wurden 50 g Borsäureanhydrid, 300 ccm. Äthylalkohol und 60 ccm. konz. Schwefelsäure. Nach dem Abtrennen der oberen Schicht wurde die untere Schicht bis 130 Grad abdestilliert und nochmals mit konz. Schwefelsäure behandelt. Die vereinigten oberen Schichten wurden über $K_2CO_3$ getrocknet und aus einem Ladenburgkolben zweimal fraktioniert. Erhalten wurden 92 g Borsäureäthylester vom Siedepunkt 120—121 Grad[3]) gleich 45% der Theorie.

0,3059 g Substanz verbrauchten 20,8 ccm 0,1 n NaOH.
$B(OC_2H_5)_3$ B ber. 7,42 gef. 7,36.

### Borsäure-n-propylester.

50 g Borsäureanhydrid wurden mit 300 g absolutem Propylalkohol solange gekocht, bis der größte Teil gelöst war. Die Lösung wurde dann mit 60 ccm. konz. Schwefelsäure behandelt und längere Zeit stark geschüttelt. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die obere wurde abgetrennt und über $K_2CO_3$ getrocknet. Die untere Schicht

1) Cohn, Pharm. Zentralhalle **52**, 479—85 (1911).
2) Sugden, Chem. Soc. **1928**, 989, findet für den 99,9proz. Ester bei 765 mm Druck einen Sdp. von 68,7 Grad.
3) Sugden, l. c., findet für den Siedepunkt bei 740 mm Druck 117,1 Grad.

enthält nach den Angaben von Cohn nur sehr wenig Ester. Der Ester wurde zunächst bei gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum destilliert. Siedepunkt $_{17}$ 78 Grad[4]). Ausbeute: 80 g gleich 30% der Theorie.

0,2141 g Substanz verbrauchten 11,2 ccm. 0,1 n NaOH.
$B(OC_3H_7)_3$ B ber. 5,75 gef. 5,66.

Borsäure-i-propylester.

15 g Borsäureanhydrid wurden mit 100 g Isopropylalkohol und 15 ccm konz. Schwefelsäure umgesetzt. Der rohe Ester wurde über Chlorcalcium getrocknet und zuerst bei gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum destilliert. Siedepunkt$_{13}$ 40,1—40,4 Grad[5]). Ausbeute 15 g gleich 19% der Theorie.

0,0801 g Substanz verbrauchten 4,2 ccm 0,1 n NaOH.
0,1337 g Substanz verbrauchten 7,1 ccm 0,1 n NaOH.
$B(OC_3H_7)_3$ B ber. 5,75 gef. 5,67; 5,66.

Borsäure-cyclohexylester.

Die Darstellung erfolgte durch Umesterung von Borsäureäthylester. In einem Ladenburgkolben wurden 12 g Borsäureäthylester (1 Mol) und 50 g Cyclohexanol (6 Mol) solange erwärmt, bis der größte Teil des Äthylalkohols abdestilliert war. In 4 Stunden gingen ca. 95% der berechneten Menge Äthylalkohol über. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Erhalten wurden 17 g Borsäurecyclohexylester vom Sdp.$_{12}$ 184—186 Grad. Der Ester erstarrt zu einer weißen kristallinischen Masse vom Schmelzpunkt 40—45 Grad. Ausbeute 17 g gleich 66% der Theorie.

Der Ester läßt sich noch einfacher durch direkte Destillation von Borsäure und Cyclohexanol gewinnen[6]), wobei zunächst das Wasser und das überschüssige Cyclohexanol unter gewöhnlichem Druck und dann der gebildete Cyclohexylester im Vakuum abdestilliert wird. Ausbeute 96%.

0,8351 g Substanz verbrauchten 28,2 ccm. 0,1 n NaOH.
$B(OC_6H_{11})_3$ B ber. 3,51 gef. 3,65.

Borsäure-cyclopentylester.

In einem Ladenburgkolben wurden 4,4 g Borsäureäthylester (1 Mol) und 15,5 g Cyclopentanol (6 Mol) erhitzt bis kein Äthylalkohol mehr überging. Nach Abdestillieren des überschüssigen Cyclopentanols wurde der Ester im Vakuum destilliert. Erhalten wurden 5 g Ester, gleich 63% der Theorie, vom Siedepunkt$_{12}$ 149—151 Grad. Der Ester bleibt auch beim Abkühlen flüssig.

0,1148 g Substanz verbrauchten 4,4 ccm 0,1 n NaOH.
0,1049 g Substanz verbrauchten 3,9 ccm 0,1 n NaOH.
$B(OC_5H_9)_3$ B ber. 4,07 gef. 4,15; 4,02.

---

4) Sugden gibt für den Siedepunkt bei 760 mm Druck 170—185 Grad an. Khotinsky, Ukrain. chem. Journ. 4, 13—18 findet 172—185 Grad.
5) Councler, J. pr. (2) 18, 389 findet einen Sdp. von 140°.
6) A. Deppe und Zeitschel, D. R. P. 448 419 vom 14. 12. 1924 (Friedländer 1925—27, S. 410).

### Borsäure-benzylester.

145 g Benzylalkohol (6 Mol) wurden 12 Stunden mit 18 g feingepulvertem Borsäureanhydrid (1 Mol) unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und zweimal im Vakuum destilliert. Erhalten wurden 120 g Ester, gleich 72% der Theorie, vom Siedepunkt$_{11}$ 239—240 Grad.

0,6236 g Substanz verbrauchten 19,1 ccm 0,1 n NaOH.

$B(OC_7H_7)_3$ B ber. 3,26 gef. 3,31.

### Borsäure-methylglykolester.

$B(OCH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3)_3$

Die Darstellung geschah durch Umesterung von Borsäureäthylester mit Glykol-monomethyläther. 12,2 g Borsäureäthylester (1 Mol) wurden mit 25,3 g Glykol-monomethyläther (4 Mol) unter Abdestillieren des Äthylalkohols erhitzt. Der Rückstand wurde einer mehrfachen Vakuumdestillation unter Verwendung eines Widmeraufsatzes unterworfen. Erhalten wurden ca. 12 g des Borsäure-methylglykolesters, gleich 61% der Theorie, vom Siedepunkt$_{11}$ 126,5 Grad.

0,2812 g Substanz verbrauchten 12,0 ccm. 0,1 n NaOH.

$B(O_2C_3H_7)_3$ B ber. 4,85 gef. 4,62

### Borsäure-allylester.

4,4 g Borsäureäthylester (1 Mol) und 15,7 g Allylalkohol (9 Mol) wurden in einem Ladenburgkolben im Vakuum unter Abdestillieren des Äthylalkohols und des überschüssigen Allylalkohols erhitzt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Der erhaltene Borsäureallylester siedete unter 10 mm Druck bei 69,5—70 Grad[7]).

0,1348 g Substanz verbrauchten 7,5 ccm 0,1 n NaOH.

0,1267 g Substanz verbrauchten 6,9 ccm 0,1 n NaOH.

$B(OC_3H_5)_3$ B ber. 5,95 gef. 6,02; 5,89.

### Arsenigsäure-methylester.

In einem Wittschen Kolben mit Rührer, Kühler und Tropftrichter wurden 69 g Natrium (3 Mol) in 800 g absolutem Methylalkohol gelöst. Unter ständigem Rühren läßt man innerhalb von 2 Stunden 180 g frisch destilliertes Arsentrichlorid (1 Mol) in die Alkoholatlösung einfliessen. Der Zufluß wurde so reguliert, daß die Temperatur 50 Grad nicht überstieg. Nach Beendigung der Reaktion wurde der gesamte Kolbeninhalt in einem mit Destillieraufsatz versehenen Rundkolben umgegossen und zunächst der Methylalkohol abdestilliert. Um evtl. noch vorhandenes Arsentrichlorid vollständig umzusetzen, wurde der Kolbeninhalt mit einer Auflösung von 5 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol versetzt. Bei der anschließenden Destillation geht zunächst der Methylalkohol von 66—67,5 Grad über, dann die Hauptmenge des Arsenigsäuremethylesters von 130—135 Grad. (Badtemperatur 155—180 Grad). Der Rest des Esters wurde im partiellen Vakuum abdestilliert.

7) A. Shira, Gazz. Chim. **23**, I, 455. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck wird zu 177,3—179,3° angegeben.

Durch nochmalige Destillation wurde der Arsenigsäuremethylester rein erhalten. Siedepunkt 130—131 Grad[8]). Er wurde durch Erhitzen mit etwas Natrium auf Chlorfreiheit geprüft.

0,2234 g Substanz verbrauchten 26,6 ccm 0,1 n $KBrO_3$
0,1627 g Substanz verbrauchten 19,4 ccm 0,1 n $KBrO_3$
$As(OCH_3)_3$ As ber. 44,6 gef. 45,3; 45,2

### Arsenigsäure-äthylester.

35 g Arsenigsäure-methylester (1 Mol) wurden mit 55 g Äthylalkohol (6 Mol) unter Abdestillieren des Methylalkohols und des überschüssigen Äthylalkohols erhitzt. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert und ergab 30 g Arsenigsäure-äthylester, gleich 71% der Theorie, vom Siedepunkt$_{15}$ 58 Grad.

0,1987 g Substanz verbrauchten 19,2 ccm 0,1 n $KBrO_3$.
$As(OC_2H_5)_3$ As ber. 35,7 gef. 36,2.

### Arsenigsäure-n-propylester.

Der Arsenigsäure-n-propylester wurde durch Umesterung aus Arsenigsäure-methylester mit überschüssigem n-Propylalkohol erhalten. Siedepunkt$_{15}$ 99 Grad[9]).

0,2182 g Substanz verbrauchten 17,5 ccm 0,1 n $KBrO_3$.
$As(OC_3H_7)_3$ As ber. 29,73 gef. 29,70.

### Arsenigsäure-i-propylester.

Der Ester wurde gleichfalls durch Umesterung mit überschüssigem i-Propylalkohol gewonnen. Siedepunkt$_{15}$ 69—71 Grad.

0,4488 g Substanz verbrauchten 35,57 ccm. 0,1 n $KBrO_3$.
$As(OC_3H_7)_3$ As ber. 29,73 gef. 29,70.

### Arsenigsäure-benzylester.

Der Ester wurde ebenfalls durch Umesterung von Arsenigsäuremethylester dargestellt. Siedepunkt bei 1 mm Druck 192—196 Grad. Zur Ausführung der Analyse wurde der Ester mit verdünnter Natronlauge verseift und der Benzylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Kolbenrückstand wurde mit 0,1 n $KBrO_3$ titriert.

0,2726 g Substanz verbrauchten 14,0 ccm 0,1 n $KBrO_3$.
0,2287 g Substanz verbrauchten 11,4 ccm 0,1 n $KBrO_3$.
$As(OC_7H_7)_3$ As ber. 18,92 gef. 19,26; 18,69.

### Arsenigsäure-methylglykolester.

Der Arsenigsäure-methylglykolester, dargestellt durch Umesterung von Arsenigsäure-methylester mit Glykol-monomethyläther, siedete unter 9 mm Druck bei 152—152,5 Grad.

8) Siedepunkt nach Crafts, Bl. (2) **14**, 104 (1870): 127°.
9) Auger, C. R. **143**, 309 findet für den Ester bei 760 mm Druck einen Sdp. von 217 Grad. P. Pascal u. André Dupire, C. R. **195**, 14 (1932) finden bei 10 mm Druck einen Sdp. von 96°.

0,1377 g Substanz verbrauchten 9,4 ccm 0,1 $KBrO_3$.
0,1822 g Substanz verbrauchten 12,4 ccm 0,1 $KBrO_3$.
$As(O_2C_3H_7)_3$ As ber. 25,0 gef. 25,6; 25,5.

Arsenigsäure-allylester.

Der Ester wurde durch Umesterung von Arsenigsäure-methylester gewonnen und stellt eine bewegliche, stechend riechende, äußerst wasserempfindliche Flüssigkeit dar vom Siedepunkt$_{10}$ 96,5—98,5 Grad.
0,1448 g Sustanz verbrauchten 12,0 ccm. 0,1 n $KBrO_3$.
$As(OC_3H_5)_3$ As ber. 30,46 gef. 31,06.

Arsenigsäure-l-menthylester.

Der Arsenigsäure-l-menthylester wurde durch Umesterung von Arsenigsäurepropylester mit überschüssigem Menthol erhalten. Er bildet eine stark viscose Flüssigkeit vom Siedepunkt$_{1\,mm}$ 195—196 Grad. Beim längeren Aufbewahren trübte sich der Ester unter Abscheidung von Arseniger Säure.

1,0310 g Substanz in 20 ccm Petroläther gelöst ergab im 2 dcm Rohr eine Drehung:

$$\alpha \frac{25^0}{Hg} = -55{,}7 \text{ Grad.}$$

Das entspricht einer spezifischen Drehung:

$$[\alpha] \frac{25^0}{Hg} = -108{,}1 \text{ Grad.}$$

1,2400 g Substanz verbrauchten 45,8 ccm 0,1 n $KBrO_3$.
$As(OC_{10}H_{19})_3$ As ber. 13,87 gef. 13,84.

Der Ester wurde auch durch Umsetzung von Arsentrichlorid mit Menthol gewonnen. 4,7 g Menthol (3 Mol) wurden mit 1,8 g Arsentrichlorid (1 Mol) auf dem Wasserbad in einem kleinen Kölbchen erwärmt. Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure wurde im Verlauf von 12 Stunden im partiellem Vakuum abgesaugt. Der Kolbeninhalt wurde im Hochvakuum von nicht umgesetztem Menthol befreit. Als Rückstand verblieb ca. 1 ccm einer stark viskosen Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des durch Umesterung gewonnenen Arsenigssäure-menthylesters hatte, aber eine höhere spezifische Drehung zeigte.

1,6387 g Substanz in 20 ccm Petroläther gelöst ergab im 1 dcm Rohr ein Drehung:

$$\alpha \frac{25^0}{Hg} = -23{,}25 \text{ Grad.}$$

Die errechnete spezifische Drehung beträgt

$$[\alpha] \frac{25^0}{Hg} = -141{,}9 \text{ Grad.}$$

Kieselsäure-methylester[10]).

Die Darstellung erfolgte in einem Rundkolben, der mit einem Kugelkühler und seitlichen Tubus versehen war. 170 g Siliciumtetrachlorid (1 Mol) wurden tropfenweise zu 180 g wasserfreiem Methylalkohol (4,4 Mol) gegeben, der während der Reaktion in einer Eis-Kochsalzmischung stand. Die entweichende Salzsäure passierte, um Siliciumtetrachlorid zurückzuhalten, eine mit kaltem Alkohol gefüllte Vorlage. Die Reaktion dauerte bei gleichmäßiger nicht zu schneller Gasentwicklung 6 Stunden. Danach wurde bei guter Kühlung 5 Stunden lang trockene Luft durch die Reaktionsflüssigkeit geleitet, um den

10) Dearing u. E. Reid, Am. Soc. **50**, 3058 (1928).

größten Teil der gelösten Salzsäure zu entfernen. Der Rest der Salzsäure wurde aus einem Destillierkolben mit dem überschüssigen Methylalkohol im partiellen Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde der Kieselsäuremethylester durch Destillation im Vakuum gewonnen. Siedepunkt$_{30}$ 42—44 Grad.

Zur Analyse wurden die Kieselsäureester mit konz. Salzsäure zersetzt, eingedampft und verglüht. Bei den höher molekularen Estern ist es zur Erzielung einer vollständigen Verseifung notwendig, die Ester mit der konz. Salzsäure längere Zeit im bedeckten Tiegel stehen zu lassen.

0,1440 g Substanz ergaben 0,0558 g $SiO_2$.
0,2019 g Substanz ergaben 0,0789 g $SiO_2$.
$Si(OCH_3)_4$ Si ber. 18,43 gef. 18,1; 18,26.

Kieselsäure-äthylester.

Der Ester wurde in der gleichen Weise wie beim Kieselsäuremethylester beschrieben, gewonnen. Aus 170 g Siliciumtetrachlorid (1 Mol) und 255 ccm absolutem Äthylalkohol (4,4 Mol) wurden 130 g Ester, gleich 63% der Theorie, vom Siedepunkt$_{10}$ 55 Grad erhalten.

0,1982 g Substanz ergaben 0,0569 g $SiO_2$.
0,2403 g Substanz ergaben 0,0699 g $SiO_2$.
$Si(OC_2H_5)_4$ Si ber. 13,48 gef. 13,41; 13,59.

Kieselsäure-n-propylester.

Der aus Siliciumtetrachlorid und n-Propylalkohol gewonnene Ester hatte den Siedepunkt$_{13}$ 110 Grad.

0,4213 g Substanz ergaben 0,0968 g $SiO_2$
$Si(OC_3H_7)_4$ Si ber. 10,62 gef. 10,73.

Kieselsäure-i-propylester.

Der Ester wurde durch Umesterung des Kieselsäureäthylesters erhalten. Aus 20 g Kieselsäureäthylester (1 Mol) und 70 g Isopropylalkohol (12 Mol) wurden 18,3 g Ester vom Siedepunkt$_{15}$ 95—96,5 Grad dargestellt.

0,6250 g Substanz ergaben 0,1451 g $SiO_2$.
$Si(OC_3H_7)_4$ Si ber. 10,62 gef. 10,85.

Kieselsäure-benzylester.

Der Kieselsäure-benzylester, dargestellt durch Umesterung des Kieselsäure-äthylesters mit überschüssigem Benzylalkohol siedete unter 1 mm Druck bei 220—225 Grad.

0,4144 g Substanz ergaben 0,0561 g $SiO_2$.
$Si(OC_7H_7)_4$ Si ber. 6,15 gef. 6,33.

Kieselsäure-methylglykolester.

Der Ester wurde durch Umesterung von Kieselsäureäthylester mit Glykolmonomethyläther gewonnen. Siedepunkt$_{10}$ 160—162 Grad.

0,5935 g Substanz ergaben 0,1098 g $SiO_2$.
$Si(O_2C_3H_7)_4$ Si ber. 8,55 gef. 8,64

### Kieselsäure-allylester.

Der Kieselsäure-allylester, gleichfalls erhalten durch Umesterung von Kieselsäure-äthylester, hatte einen Siedepunkt von: $_{11}$ 92—94 Grad.

0,5505 g Substanz ergaben 0,1331 g $SiO_2$.

0,4384 g Substanz ergaben 0,1068 g $SiO_2$.

$Si(OC_3H_5)_4$ Si ber. 10,95 gef. 11,29; 11,38.

### Kieselsäure-l-menthylester.

12 g l-Menthol (4 Mol) wurden mit 0,78 g Siliciumtetrachlorid (1 Mol)) am Rückflußkühler erhitzt und nach Beendigung der anfangs stürmischen Salzsäureentwicklung 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde im Hochvakuum das unveränderte Menthol abdestilliert. Der Rückstand erstarrt zu einer kristallinischen Masse vom Schmelzpunkt 101—101,5 Grad[11]). Die spezifische Drehung des Esters in petrolätherischer Lösung beträgt:

$$[\alpha]_{Hg}^{25^0} = -97{,}3 \text{ Grad.}$$

Vor der Ausführung der Kieselsäurebestimmung muß die organische Substanz sehr sorgfältig zerstört werden, da leicht unverbrennbarer Kohlenstoff entsteht, der das Analysenresultat fälscht. Die Substanz wurde mit 70 proz. Salpetersäure vorsichtig zersetzt und mehrmals abgeraucht. Zuletzt wurde mit 100 proz. Salpetersäure eingedampft, darauf geglüht und als $SiO_2$ gewogen.

0,500 g Substanz ergaben 0,0438 g $SiO_2$.

$Si(OC_{10}H_{19})_4$ Si ber. 4,33 gef. 4,09.

Auffallenderweise gelang es mir nicht, den Kieselsäure-menthylester durch Umesterung von Kieselsäure-äthylester mit Menthol zu erhalten.

### Phosphorigsäure-äthylester.

Der Ester wurde nach einer von T. Milobedzki[12]) beschriebenen Methode aus Phosphortrichlorid und Alkohol unter Mitwirkung von Pyridin dargestellt. Um alle Salzsäure zu binden, und um alles Phosphortrichlorid umzusetzen, wurde ein Überschuß von 10% an Alkohol und Pyridin angewandt. Der Ester wurde sorgfältig unter Verwendung einer hohen Widmer-kolonne destilliert. Aus 137 g Phosphortrichlorid (1 Mol), 152 g absolutem Äthylalkohol (3,3 Mol) und 237 ccm gereinigtem Pyridin (3,3 Mol) wurden 121 g Phosphorigsäureäthylester, gleich 73% der Theorie, vom $Sdp_{14}$ 48—50 Grad erhalten.

0,1083 g Substanz ergaben 0,3035 g $Hg_2Cl_2$.

$P(OC_2H_5)_3$ P ber. 18,68 gef. 18,42.

### Antimonigsäure-äthylester.

Der Antimonigsäure-äthylester, dargestellt nach Meerwein u. Bersin[13]) siedete unter 14 mm Druck bei 99—100 Grad.

0,3704 g Substanz verbrauchten 30,32 ccm. 0,1 n $KBrO_3$.

$Sb(OC_2H_5)_3$ Sb ber. 47,4 gef. 47,93.

---

11) Hückel, A **477**, 99 (1930) findet 102—103 Grad.

12) Chem. Polski **15**, 34—47 (C 1918, I, 910).

13) Ann. **476**, 139 (1929).

## II. Untersuchungen über die Additionsfähigkeit von Alkalialkoholaten an Orthosäureester nach der Menthoninversionsmethode.

### Ausführung der Versuche.

Der Methylalkohol wurde nach den Angaben von Bjerrum[14]) mit metallischem Magnesium, die übrigen durch Kochen mit Calcium getrocknet. Die höher molekularen Alkohole reagieren nur schwierig mit Calciummetall. Es ist zweckmäßig, das Metall durch Zusatz von etwas Quecksilberchlorid zu aktivieren. Ebenso wurde das Magnesium aktiviert zum Trocknen des Methylalkohols. Die höher siedenden Alkohole wurden, um Wasserabspaltung zu vermeiden, im Vakuum mit Calcium gekocht und destilliert.

Das zu den Versuchen benutzte l-Menthon wurde mehrere Male unter Abtrennung eines großen Vorlaufes unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit im Vakuum destilliert: Siedepunkt$_{13}$ 86—87 Grad.

$$[\alpha]_{Hg}^{25^0} = -21{,}8 \text{ Grad.}$$

Das in einzelnen Fällen verwandte d-Isomenthon besaß den Siedepunkt$_{12}$ 84,5 Grad und hatte die spezifische Drehung

$$[\alpha]_{Hg}^{25^0} = +75{,}63 \text{ Grad.}$$

Die Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit wurde in einem dreiteiligen Landolt'schen Polarisationsapparat der Firma Schmidt und Haensch vorgenommen. Als Beleuchtungsquelle diente eine Quecksilberbogenlampe, deren Licht durch eine 5 cm lange Schicht einer 6%-igen Kaliumbichromatlösung gefiltert wurde. Außerdem wurde ein Lifa-Gelbfilter Nr. 451a verwandt. Die Beobachtungsröhre, 1 oder 2 dcm lang, welche mit einem Wassermantel versehen war, konnte durch einen Schliffstopfen verschlossen werden, in den ein Thermometer eingelassen war. Bei den Versuchen mit besonders empfindlichen Substanzen habe ich Gummistopfen mit Thermometer und Chlorcalciumrohr verwandt. Alle Versuche wurden bei 25 Grad ausgeführt. Durch den Wassermantel der Inversionsröhre wurde mit einer kleinen elektrisch betriebenen Pumpe das Wasser eines Thermostaten geschickt. Auf diese Weise konnte die Temperatur während der Messungen auf 0,1 Grad konstant gehalten werden.

Wegen der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten vergleiche man den theoretischen Teil S. 7. Da es nicht auf die Absolutwerte, sondern auf Vergleichswerte ankam, wurden anstelle der natürlichen Logarithmen der Einfachheit halber die Brigg'schen Logarithmen benutzt.

### Bestimmung der Geschwindigkeit der Menthoninversion durch verschiedene Alkalialkoholate.

Die Alkalialkoholatlösungen wurden durch Auflösung von Natrium oder Kalium in einer bestimmten Menge des betreffenden Alkohols

14) B **56**, 894 (1923).

hergestellt. Das Metall wurde unter Ligroin geschnitten und abgewogen und unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß in den Alkohol eingetragen, und zwar wurden im allgemeinen ca. $^1/_{10}$, in einzelnen Fällen ca. $^1/_{20}$ normale Lösungen hergestellt. Wenn nötig, wurde die Alkoholatlösung in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre filtriert. Der Alkaligehalt wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure bestimmt. Zur Herstellung der Versuchslösung wurden aus einer Bürette eine bestimmte Menge Alkoholatlösung in einen 50 ccm Meßkolben eingetragen. Hierzu wurden 10 g, bei kleinen Alkalialkoholatkonzentrationen 20 g Menthon gegeben und die Lösung bei 25 Grad mit dem betreffenden Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Da die Geschwindigkeitskonstante nur von der Alkoholatkonzentration abhängig ist, spielt die Menge des angewandten Menthons für diese keine Rolle, wie dies auch experimentell von T u b a n d t festgestellt worden ist. Die Inversionsgeschwindigkeit des d-Isomenthons ist theoretisch die gleiche, wie diejenige des l-Menthons. Da trotzdem gelegentlich nicht unerhebliche Abweichungen in der Inversionsgeschwindigkeitskonstante beobachtet wurden, wurden die Versuche auch mit d-Isomenthon durchgeführt. Die Versuchslösung wurde in die auf 25 Grad vorgewärmte Polarisationsröhre eingefüllt und nach Einstellung des Thermometers auf 25 Grad mit den Ablesungen begonnen. Die Zeit bis zur Einstellung der konstanten Temperatur betrug etwa 5 Minuten.

Die Größe des Gleichgewichtswinkels $\rho\infty$ ist bei Verwendung des gleichen Alkohols nicht von der Alkalimenge, sondern nur von der angewandten Menthonmenge abhängig[15]). Es genügt also, wenn dieser Winkel einmal für jeden Alkohol genau ermittelt wird. Bei Verwendung verschiedener Menthonpräparate ist es trotzdem zweckmäßig, den Gleichgewichtswinkel jedesmal zu kontrollieren.

Die von mir beobachteten Geschwindigkeitskonstanten stimmten mit den von T u b a n d t ermittelten mit hinreichender Genauigkeit überein. So fand ich zum Beispiel für eine Natriumäthylatlösung, enthaltend 20,5 ccm $^1/_{10}$ n Natriumäthylat in 100 ccm Lösung, die Konstante $k+k' \cdot 10^4 = 117$, während sich aus den T u b a n d t' schen bei 20 Grad durchgeführten Bestimmungen unter Berücksichtigung des von H. W e i n h a u s e n[16]) ermittelten Temperaturkoeffizienten der Wert $k+k' \cdot 10^4 = 122$ errechnet.

In den mitgeteilten Kurventafeln 1—10 wurde die Konstante $k+k' \cdot 10^4$ als Abszisse, die Anzahl ccm $^1/_{10}$ Alkoholat in 100 ccm der Lösung als Ordinate eingetragen. Die in der Kurventafel 4 dargestellten Geschwindigkeitskonstanten der Menthoninversion verschiedener Alkoholate lassen erkennen, daß die Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Alkoholaten stark voneinander abweichen und zwar zeigt sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Basizität der Alkohole im allgemeinen zunehmen.

### B e s c h r e i b u n g d e r V e r s u c h e ü b e r d i e A d d i t i o n s f ä h i g k e i t d e r O r t h o s ä u r e e s t e r f ü r A l k a l i a l k o h o l a t e.

Da die Orthosäureester, vor allen Dingen die Arsenigsäure- und Antimonigsäure-ester außerordentlich leicht verseift werden, habe ich

15) Vgl. T u b a n d t, Ann. **339**, 41 (1905).
16) Dissertation Halle 1910.

bei allen Versuchen einen möglichst peinlichen Ausschluß von Feuchtigkeit angestrebt. Sämtliche Alkohole wurden vor der Ausführung der Versuche noch einmal über Calcium und über Sulfanilsäure destilliert; das Menthon wurde nach stundenlangem Durchleiten von Luft bei etwa 50 Grad und daran anschließende Vakuumdestillation von Wasser befreit. Alle Gefäße, besonders auch das Polarisationsrohr wurden im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Sämtliche Lösungen bzw. Flüssigkeiten wurden aus Büretten in den Meßkolben eingefüllt, wobei durch Anbringung eines doppelt durchbohrten Gummistopfens an der Spitze des Bürettenhahns und Anbringung eines Chlorcalciumrohres dafür gesorgt war, daß die Flüssigkeiten beim Einbringen in den Meßkolben nicht mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kamen. Die Alkoholstandbürette war so angeordnet, daß sie unter Ausschluß von Feuchtigkeit gefüllt werden konnte. Alle Büretten waren vorher sorgfältig getrocknet und zur Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorcalium- bzw. Phosphorpentoxydröhrchen verschlossen. Das 50 ccm fassende Meßkölbchen wurde nacheinander mit dem Menthon, der Alkoholatlösung, der alkoholischen Lösung des Esters und zuletzt bei 25 Grad mit dem entsprechenden Alkohol gefüllt. Bei allen Versuchen wurden 10 g Menthon, gleich 11,1 ccm verwendet.

Bei der Untersuchung solcher Ester, welche eine große Additionsfähigkeit für Alkalialkoholate besitzen, bei denen also nur eine kleine Alkalialkoholatmenge übrig bleibt, ist die Verwendung von d-Isomenthon derjenigen von l-Menthon vorzuziehen, da dessen Drehungsänderung während der Inversion erheblich größer ist als wie beim l-Menthon. Bei diesen Versuchen, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten außerordentlich klein sind, wurden, um die unvermeidlichen Versuchsfehler auszuschalten, Mittelwerte aus 10—20 Einzelmessungen verwendet. Es können daher die mitgeteilten Geschwindigkeitskonstanten trotz der nur geringfügigen zeitlichen Änderung des Drehungswertes Anspruch auf Genauigkeit machen. Alle Versuche wurden bei 25 Grad in einem 2 dcm Rohr ausgeführt.

Bei den mitgeteilten Versuchen über die Additionsfähigkeit der Borsäureester, die zuerst ausgeführt wurden, wurde etwas anders verfahren. Doch zeigte es sich, daß die oben beschriebene Ausführungsform günstiger ist. Bei diesen Versuchen wurden die Borsäureester in kleinen zugeschmolzenen Kügelchen abgewogen und in dem Meßkolben unter dem angewandten Alkohol zertrümmert. Hierauf wurden aus einer geeichten Pipette 10 ccm Menthon und aus einer Bürette die im Ester äquivalente Menge Alkalialkoholat zugegeben. Der Meßkolben wurde dann bei 25 Grad bis zur Marke aufgefüllt. Bei allen diesen Versuchen wurde ein 1 dcm Rohr verwendet, außer bei den Versuchen 2 und 4, bei denen ein 2 dcm Rohr zur Anwendung gelangte.

Bei der Untersuchung des Borsäure-cyclohexylesters mußte der Versuch wegen des hohen Schmelzpunktes des Cyclohexanols (+22 Grad) bei 30 Grad ausgeführt werden. Alle anderen Versuche wurden bei 25 Grad durchgeführt.

Die Berechnung über die Additionsfähigkeit der Ester für Alkalialkoholate möge an dem Beispiel des Borsäure-i-propylesters beschrieben werden. Der im Versuch gefundenen Geschwindigkeitskonstanten

$k+k' \cdot 10^4 = 71$ entspricht auf der Kurve für Natrium-i-propylat und l-Menthon eine Konzentration von 7,3 ccm 0,1 n Natrium-i-propylat in 100 ccm Lösung. Im Versuch angewendet wurden 11,5 ccm 0,1 n Natrium-i-propylat, so daß 4,2 ccm verschwunden waren. Dies entspricht einer Anlagerung von

$$\frac{4{,}2 \cdot 100}{11{,}5} = 36{,}5\%$$

## Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon bzw. d-Isomenthon in Gegenwart verschiedener Alkalialkoholate

$t = 25^0$

Tabelle zu Tafel 1.

Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon bzw. d-Isomenthon in äthylalkoholischer Lösung in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration
$t = 25^0$ + mit Menthon ermittelte Werte
⊕ mit Isomenthon ermittelte Werte

| ccm 1/10 Alkoholat in 100 ccm Lösung | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|
| 5,3 | 30,1⊕ |
| 6,0 | 31,0+ |
| 8,5 | 48,1⊕ |
| 9,0 | 51,0+ |
| 11,2 | 61,6⊕ |
| 12,1 | 70,0+ |
| 13,3 | 74,0+ |
| 18,1 | 106,0+ |
| 20,0 | 113,0+ |
| 24,1 | 137,0+ |

Die zugehörige Kurventafel ist auf Seite 8 abgebildet.

Tabelle zu Tafel 2.

Kalium-benzylat

| ccm 1/10 $C_6H_5CH_2OK$ in 100 ccm Lösung | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|
| 1,0 | 0,2⊕ |
| 5,0 | 3,6⊕ |
| 9,4 | 9,1+ |
| 15,1 | 17,2+ |
| 20,0 | 24,5+ |

Die zugehörige Kurventafel ist auf Seite 8 abgebildet.

Tabelle zu Tafel 3

Natrium-methylglycolat

| ccm $^1/_{10}$ $C_3H_7O_2Na$ in 100 ccm Lösung | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|
| 4,0 | 1,7⊕ |
| 6,0 | 2,9+ |
| 10,0 | 18,6⊕ |
| 19,3 | 51,0+ |
| 20,0 | 52,4⊕ |

Die zugehörige Kurventafel ist auf Seite 9 abgebildet.

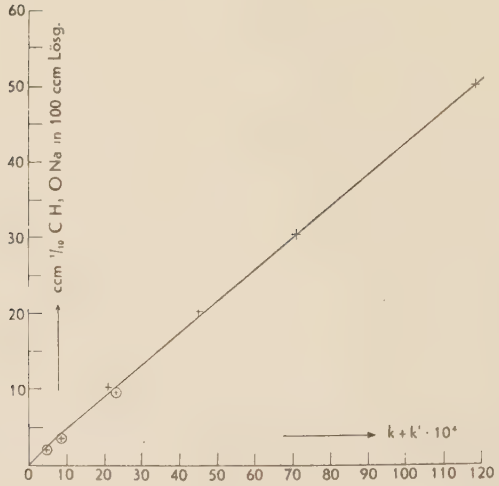
Tafel 5

Natrium-methylat

Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon bzw. d-Isomenthon durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration t=25°

\+ mit Menthon bestimmte Werte

⊕ mit d-Isomenthon bestimmte Werte

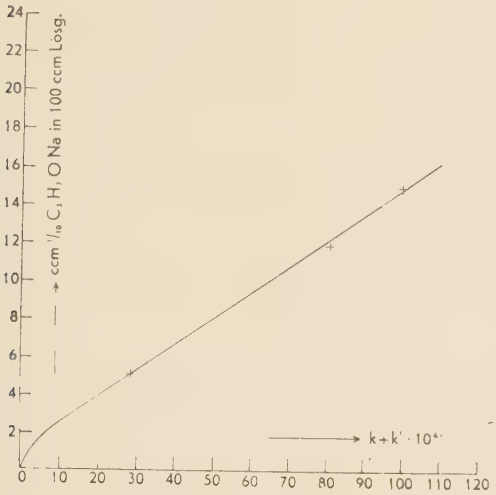



| ccm $^1/_{10}$ Alkoholat in 100 ccm Lösung | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|
| 2,0 | 4,7⊕ |
| 3,5 | 8,4⊕ |
| 9,6 | 23,0⊕ |
| 10,0 | 21,0+ |
| 20,0 | 45,0+ |
| 30,0 | 71,0+ |
| 50,0 | 118,7+ |

Tafel 6

## Natrium-n-propylat

Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon durch Natrium-n-propylat in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration in einer Lösung von n-Propylalkohol t=25°

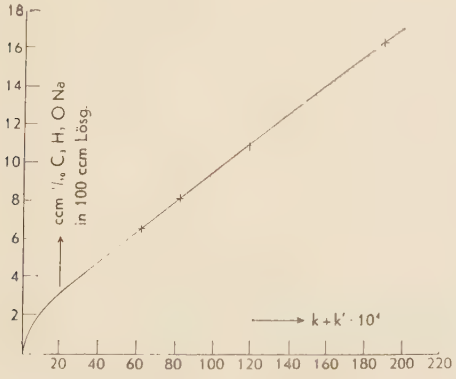



| ccm 1/10 Alkoholat in 100 ccm Lösung | k + k' · 10⁴ |
|---|---|
| 5,1 | 28,9 |
| 11,9 | 81,0 |
| 14,9 | 100,3 |

Tafel 7

## Natrium-i-propylat

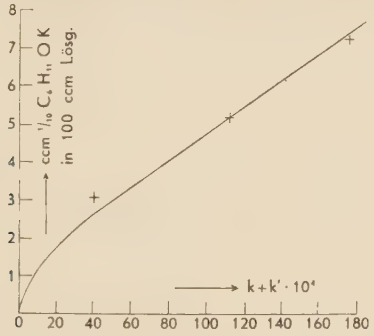
Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon durch Natrium-i-propylat in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration in einer Lösung von i-Propylalkohol t=25°




| ccm 1/10 Alkoholat in 100 ccm Lösung | k + k' · 10⁴ |
|---|---|
| 6,6 | 62,0 |
| 8,2 | 82,0 |
| 11,0 | 118,0 |
| 16,5 | 188,0 |

Tafel 8 Kaliumcyclohexanolat

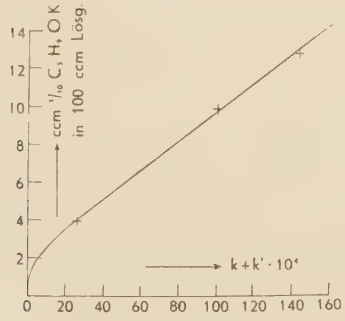
Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon durch Kaliumcyclohexanolat in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration in einer Lösung von Cyclohexanol t=30°




| ccm 1/10 Alkoholat in 100 ccm Lösung | k + k' · 10⁴ |
|---|---|
| 3,1 | 39,8 |
| 5,2 | 112,5 |
| 7,3 | 175,2 |
| [10,4 | 276,0] |

Tafel 9 Kaliumcyclopentanolat

Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon durch Kaliumcyclopentanolat in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration in einer Lösung von Cyclopentanol t=25°



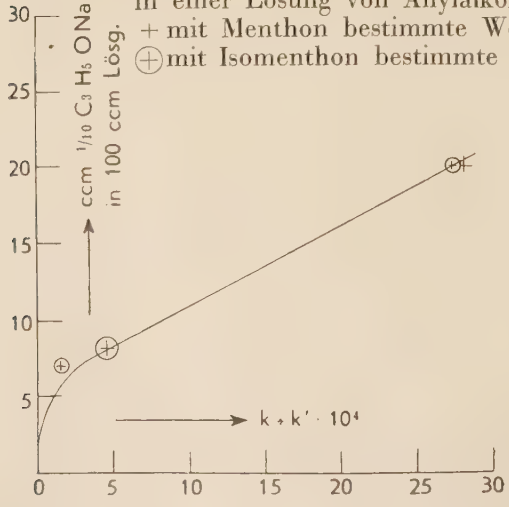

| ccm 1/10 Alkoholat in 100 ccm Lösung | k + k' · 10⁴ |
|---|---|
| 4,0 | 25,9 |
| 10,0 | 101,0 |
| 13,0 | 144,0 |

Tafel 10 Natrium-allylat

Geschwindigkeit der Inversion von l-Menthon bzw. d-Isomenthon durch Natriumallylat in Abhängigkeit von der Alkoholatkonzentration in einer Lösung von Allylalkohol t=25°

\+ mit Menthon bestimmte Werte

⊕ mit Isomenthon bestimmte Werte




| ccm 1/10 Alkoholat in 100 ccm Lösung | k + k' · 10⁴ |
|---|---|
| 7,0 | 1,4 |
| 8,0 | 4,5 |
| 20,0 | 27,3 |
| 20,0 | 28,0 |
| [30,0 | 46,7] |

# Anlagerungen von Alkalialkoholaten an Orthosäureester

t=25°

## Borsäure-methylester und Natriummethylat.

100 g Lösung enthalten: 25,95 ccm 0,1 n $CH_3ONa$,
269,3 mg $B(OCH_3)_3$; Konzentration: 0,026 normal.
10 ccm l-Menthol; 1 dcm-Rohr.

| t | ρ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 0 | 5,44 | — |
| 150 | 5,47 | — |
| 210 | 5,46 | — |

Angelagerte Alkoholatmenge = 100%.

## Borsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$,
145,94 mg $B(OC_2H_5)_3$; Konzentration: 0,01 normal.
20 ccm l-Menthon; 2 dcm-Rohr.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 6,94 | 6,33 | — |
| 5 | 6,97 | 6,30 | 4,2 |
| 14 | 7,04 | 6,23 | 4,7 |
| 37 | 7,17 | 6,10 | 4,4 |
| 61 | 7,29 | 5,98 | 4,0 |
| 121 | 7,68 | 5,59 | 4,5 |
| ∞ | 13,27 | — | — |

Mittel $k+k' \cdot 10^4$: 4,35

entsprechend 1,4 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 86%.

Borsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 24,74 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$, 361,1 mg $B(OC_2H_5)_3$ . Konzentration: 0,025 normal. 10 ccm l-Menthon; 1 dcm-Rohr.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 6,07 | 5,25 | — |
| 29 | 6,36 | 4,96 | 8,4 |
| 71 | 6,75 | 4,57 | 8,3 |
| 141 | 7,35 | 3,97 | 8,5 |
| 173 | 7,60 | 3,72 | 8,5 |
| 306 | 8,50 | 2,82 | 8,6 |
| ∞ | 11,32 | — | — |

Mittel $k + k' \cdot 10^4$: 8,5

entsprechend 2,2 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.

Angelagerte Alkoholatmenge = 91,1%.

Borsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 30 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$, 437,8 mg $B(OC_2H_5)_3$; Konzentraiton: 0,03 normal; 20 ccm l-Menthon; 2 dcm-Rohr.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,78 | 12,49 | — |
| 32 | 1,10 | 12,17 | 3,5 |
| 64 | 1,41 | 11,86 | 3,5 |
| 80 | 1,55 | 11,72 | 3,4 |
| 92 | 1,69 | 11,58 | 3,5 |
| 108 | 1,80 | 11,47 | 3,4 |
| 130 | 2,01 | 11,26 | 3,5 |
| 192 | 2,44 | 10,83 | 3,2 |
| ∞ | 13,27 | — | — |

Mittel $k + k' \cdot 10^4$: 3.44

entsprechend 1,2 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.

Angelagerte Alkoholatmenge = 92%.

Borsäure-n-propylester
und Natrium-n-propylat.

100 ccm Lösung enthalten: 11,30[1]) ccm 0,1 n $C_3H_7ONa$;
201,7 mg $B(OC_3H_7)_3$; Konzentration: 0,01 normal.
10 ccm l-Menthon; 1 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 5,26 | 5,84 | — |
| 34 | 5,66 | 5,44 | 9,1 |
| 87 | 6,18 | 4,92 | 8,6 |
| 141 | 6,71 | 4,39 | 8,8 |
| 196 | 7,15 | 3,95 | 8,7 |
| 248 | 7,54 | 3,56 | 8,7 |
| $\infty$ | 11,10 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 8,8 |

entsprechend 2,4 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.

Angelagerte Alkoholatmenge = 82,9%.

[1]) Dem Borsäureester äquivalent sind 10,73 ccm 0,1 n $C_3H_7ONa$ (Überschuß 5,3%).

Borsäure-i-propylester
und Natrium-i-propylat.

100 ccm Lösung enthalten: 11,50 ccm 0,1 n $C_3H_7ONa$;
216,3 mg $B(OC_3H_7)_3$; Konzentration: 0,012 normal;
10 ccm l-Menthon; 1 dcm Rohr.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 6,17 | 5,16 | — |
| 17 | 7,44 | 3,89 | 72 |
| 27 | 8,01 | 3,32 | 71 |
| 45 | 8,87 | 2,46 | 72 |
| 64 | 9,50 | 1,83 | 70 |
| 152 | 10,91 | 0,42 | 72 |
| $\infty$ | 11,33 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 71 |

entsprechend 7,3 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.

Angelagerte Alkoholatmenge = 36,5%.

Borsäure-cyclohexylester
und Kalium-cyclohexanolat.

100 ccm Lösung enthalten: 7,96 ccm 0,1 n $C_6H_{11}OK$;
245,1 mg $B(OC_6H_{11})_3$; Konzentration: 0,008 normal;
10 ccm l-Menthon; 1 dcm Rohrlänge. A = 30°.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 00 | 8,47 | 1,89 | — |
| 20 | 9,18 | 1,18 | 1,02 |
| 31 | 9,45 | 0,91 | 103 |
| 45 | 9,70 | 0,66 | 102 |
| 59 | 9,90 | 0,46 | 104 |
| ∞ | 10,36 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 102.8 |

entsprechend 4,9 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 38,4%.

Borsäure-cyclopentylester
und Kalium-cyclopentanolat.

100 ccm Lösung enthalten: 11,0 ccm 0,1 n $C_5H_9OK$;
292,0 mg $B(OC_5H_9)_3$; Konzentration: 0,011 normal;
3 ccm l-Menthon; 1 dcm Rohrlänge.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 7,70 | 3,04 | — |
| 25 | 8.17 | 2,57 | 29 |
| 57 | 8,70 | 2,04 | 30 |
| 106 | 9,26 | 1,48 | 30 |
| 145 | 9,62 | 1,12 | 30 |
| 223 | 10,09 | 0,65 | 30 |
| ∞ | 10,74 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 30 |

entsprechend 4,35 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 60%.

Borsäure-benzylester und Kaliumbenzylat.

100 ccm Lösung enthalten: 15,9 ccm 0,1 n $C_7H_7OK$;
528,0 mg $B(OC_7H_7)_3$; Konzentration: 0,016 normal;
10 ccm l-Menthon; 1 dcm-Rohr.

| t | ρ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 0 | 8,01 | — |
| 100 | 8,06 | |
| 470 | 8,08 | |
| 770 | 8,07 | — |

Angelagerte Alkoholatmenge = 100%.

Borsäure-benzylester und Kaliumbenzylat.

100 ccm Lösung enthalten: 17,5 ccm 0,1 n $C_7H_7OK$;
581,6 mg $B(OC_7H_7)_3$; Konzentration: 0,018 normal;
10 ccm l-Menthon; 1 dcm Rohrlänge.

| t | ρ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 8 | 8,00 | — |
| 24 | 8,03 | |
| 36 | 8,05 | — |

Angelagerte Alkoholatmenge = 100%.

Borsäure-methylglykolester
und Natrium-methylglykolat.

100 ccm Lösung enthalten: 14,91 ccm 0,1 n $C_3H_7O_2Na$;
352,0 mg $B(O_2C_3H_7)_3$; Konzentration: 0,015 normal;
1 ccm l-Menthon; Rohrlänge 1 dcm.

| t | ρ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 0 | 3,57 | — |
| 44 | 3,62 | |
| 75 | 3,50 | |
| 180 | 3,53 | |
| 315 | 3,61 | — |

Angelagerte Alkoholatmenge = 100%.

Borsäure-allylester und Natriumallylat.

100 ccm Lösung enthalten: 14,32 ccm 0,1 n $C_3H_5ONa$;
260,4 mg $B(OC_3H_5)_3$; Konzentration: 0,014 normal;
20 ccm l-Menthon; Rohrlänge 1 dcm.

| t | ρ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 0 | 7,12 | — |
| 12 | 7,08 | |
| 60 | 7,06 | |
| 131 | 7,07 | |
| 191 | 7,10 | |
| 1061 | 7,16 | — |

Angelagerte Alkoholatmenge = 100%.

Arsenigsäure-methylester und Natriummethylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10,32 ccm 0,1 n $CH_3ONa$;
173,2 mg $As(OCH_3)_3$; Konzentration: 0,01 normal;
20 ccm d-Isomenthon; Rohrlänge 2 dcm.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 29,78 | 26,37 | — |
| 8 | 29,29 | 25,88 | 10,1 |
| 24 | 28,31 | 24,90 | 10,4 |
| 33,5 | 27,78 | 24,37 | 10,2 |
| 45,5 | 27,11 | 23,70 | 10,2 |
| 54,0 | 26,65 | 23,24 | 10.2 |
| $\infty$ | 3,41 | — | |

Mittel $k + k' \cdot 10^4$: 10,22

entsprechend 4,9 ccm 0,1 n Methylat in 100 ccm Lösung.

Angelagerte Alkoholatmenge = 52,5%.

Arsenigsäure-methylester und Natriummethylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10,64 ccm 0,1 n $CH_3ONa$;
175,6 mg $As(OCH_3)_3$; Konzentration: 0,01 normal;
20 ccm d-Isomenthon; Rohrlänge 2 dcm.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0, | 29,73 | 26,32 | — |
| 21, | 28,46 | 25,05 | 10,2 |
| 27,5 | 28,10 | 24,69 | 10,1 |
| 39,5 | 27,46 | 24,05 | 9,9 |
| 47,0 | 26,98 | 23,57 | 10,2 |
| 60,0 | 26,30 | 22,89 | 10,1 |
| $\infty$ | 3,41 | — | — |

Mittel $k + k' \cdot 10^4$ = 10,1

entsprechend 4,8 ccm 0,1 n Methylat in 100 ccm Lösung.

Angelagerte Alkoholatmenge = 54,9%.

Arsenigsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 30 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$;
630,2 mg. $As(OC_2H_5)_3$; Konzentration: 0,03 normal;
20 ccm l-Menthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 8,84 | 4,43 | — |
| 4 | 9,23 | 4,04 | 100 |
| 12 | 9,98 | 3,29 | 108 |
| 25 | 10,85 | 2,42 | 105 |
| 31 | 11,16 | 2,11 | 104 |
| 37 | 11,46 | 1,81 | 105 |
| 42 | 11,60 | 1,67 | 101 |
| 46 | 11,84 | 1,43 | 107 |
| $\infty$ | 13,27 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4 =$ | 104.3 |

entsprechend 18,4 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 38,7%.

Arsenigsäure-benzylester und Kaliumbenzylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_7H_7OK$;
396,2 mg $As(OC_7H_7)_3$; Konzentration: 0,01 normal;
20 ccm d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 29,90 | 25,60 | — |
| 31,5 | 29,83 | 25,53 | 0,38 |
| 76,5 | 29,80 | 25,50 | 0,22 |
| 130,5 | 29,71 | 25,41 | 0,25 |
| 180,0 | 29,59 | 25,29 | 0,30 |
| 239,0 | 29,52 | 25,22 | 0,27 |
| $\infty$ | 4,30 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4 =$ | 0,28 |

entsprechend 1,35 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 86,5%.

Arsenigsäure-benzylester und Kaliumbenzylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_7H_7OK$;
396,2 mg As $(OC_7H_7)_3$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 29,79 | 25,49 | — |
| 108 | 29,57 | 25,27 | 0,34 |
| 173 | 29,53 | 25,23 | 0,25 |
| 231,5 | 29,34 | 25,04 | 0,33 |
| 289 | 29,32 | 25,02 | 0,35 |
| 314 5 | 29,23 | 24,93 | 0,31 |
| $\infty$ | 4,30 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 0,32 |

entsprechend 1,45 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 85,5%.

Arsenigsäure-benzylester und Kaliumbenzylat.

100 ccm Lösung enthalten: 20 ccm 0,1 n $C_7H_7OK$;
792,2 mg $As(OC_7H_7)_3$; Konzentration: 0,02 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 29,93 | 25,63 | — |
| 47 | 29,56 | 25,26 | 1,34 |
| 64 | 29,42 | 25,12 | 1,36 |
| 80,5 | 29.25 | 24,95 | 1,44 |
| 98,5 | 29,11 | 24,81 | 1,42 |
| 109,5 | 29,03 | 24,73 | 1,42 |
| 143,0 | 28,83 | 24,53 | 1,33 |
| $\infty$ | 4,30 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 1,37 |

entsprechend 2,7 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 87,0%.

Arsenigsäure-methylglykolester
und Natriummethylglykolat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_3H_7O_2Na$;
300,2 mg $As(O_2C_3H_7)_3$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 28,29 | 26,04 | — |
| 129 | 27,18 | 24,93 | 1,5 |
| 154 | 26,88 | 24,63 | 1,6 |
| 189 | 26,80 | 24,55 | 1,3 |
| 267 | 26.52 | 24,27 | 1,2 |
| ∞ | 2,25 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 1,42 |

entsprechend 3,3 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 67%.

Arsenigsäure-methylglykolester
und Natriummethylglykolat.

100 ccm Lösung enthalten: 20 ccm 0,1 n $C_3H_7O_2Na$;
600,2 mg $AS(O_2C_3H_7)_3$; Konzentration: 0,02 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 22,84 | 20,59 | — |
| 33,5 | 22,28 | 20,03 | 3,6 |
| 43,5 | 22,10 | 19,85 | 3,2 |
| 51,0 | 22,14 | 19,89 | 2,9 |
| 79,0 | 21,92 | 19,67 | 2,5 |
| ∞ | 2,25 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 3,05 |

entsprechend 6,1 ccm 0,1 Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 69,5%.

Kieselsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 11,46 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$;
238,6 mg $Si(OC_2H_5)_4$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 26,25 | 23,80 | — |
| 2,5 | 22,63 | 20,18 | 57,4 |
| 26,5 | 19,18 | 16,73 | 57,8 |
| 30,0 | 18,53 | 16,08 | 56,8 |
| 34,5 | 17,80 | 15,35 | 55,2 |
| 38,0 | 17,12 | 14,67 | 55,3 |
| $\infty$ | 2,45 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 56,5 |

entsprechend 10,3 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 10,1%.

Kieselsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 8,48 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$;
176,5 mg $Si(OC_2H_5)_4$; Konzentration: 0,008 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 26,37 | 23,92 | — |
| 9,5 | 24,26 | 21,81 | 42,2 |
| 13,5 | 23,50 | 21,05 | 41,2 |
| 17,0 | 22,80 | 20,35 | 41,3 |
| 25,0 | 21,43 | 18,98 | 40,2 |
| 37,5 | 19,65 | 17,20 | 38,2 |
| $\infty$ | 2,45 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 40,6 |

entsprechend 7,6 ccm 0,1 Äthylat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 10,4%.

Kieselsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 11,24 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$;
234,2 mg $Si(OC_2H_5)_4$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | p | $p\infty - p^t$ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 24,29 | 21,84 | — |
| 15,5 | 20,57 | 18,12 | 52,3 |
| 21,0 | 19,43 | 16,98 | 52,1 |
| 24,5 | 18,78 | 16,33 | 51,6 |
| 29.5 | 17,90 | 15,45 | 51,0 |
| 32.5 | 17,38 | 14,93 | 50,8 |
| $\infty$ | 2,45 | — | |

Mittel $k+k' \cdot 10^4$: 51,6

entsprechend 9,5 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 14,6%.

Kieselsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 30 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$;
624,6 mg $Si(OC_2H_5)_4$; Konzentration: 0,03 normal;
10 g l-Menthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | p | $p\infty - p^t$ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 9,01 | 4,26 | — |
| 5 | 9,58 | 3,69 | 124 |
| 10 | 10,08 | 3,19 | 126 |
| 14 | 10,24 | 3,03 | 127 |
| 20 | 10,90 | 2,37 | 127 |
| 31 | 11,56 | 1,71 | 128 |
| 40 | 11,92 | 1,35 | 125 |
| $\infty$ | 13,27 | — | |

Mittel $k+k' \cdot 10^4$: 126,1

entsprechend 22,2 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 26%.

Kieselsäure-benzylester und Kaliumbenzylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_7H_7OK$;
456,4 mg $Si(OC_7H_7)_4$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 29,09 | 24,79 | — |
| 13 | 28,77 | 24,47 | 4,4 |
| 52 | 27,69 | 23,39 | 4,9 |
| 77 | 27,05 | 22,75 | 4,9 |
| 91 | 26,73 | 22,43 | 4,8 |
| 104,5 | 26,35 | 22,05 | 4,9 |
| 112,5 | 26,10 | 21,80 | 5,0 |
| ∞ | 4,30 | | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 4,8 |

entsprechend 5,9 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 41%.

Kieselsäure-benzylester und Kaliumbenzylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_7H_7OK$;
456,4 mg $Si(OC_7H_7)_4$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 27,97 | 23,67 | — |
| 17,5 | 27,54 | 23,24 | 4,6 |
| 25,5 | 27,45 | 23,15 | 3,8 |
| 32,5 | 27,28 | 22,98 | 4,0 |
| 44,5 | 26,95 | 22,65 | 4,3 |
| 53,5 | 26,69 | 22,39 | 4,5 |
| 66,5 | 26,41 | 22,11 | 4,4 |
| 73,0 | 26,30 | 22,00 | 4,4 |
| ∞ | 4,30 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 4,29 |

entsprechend 5,5 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 45%.

Kieselsäure-benzylester und Kaliumbenzylat.

100 ccm Lösung enthalten: 20 ccm 0,1 n $C_7H_7OK$;
912,6 mg $Si(OC_7H_7)_4$; Konzentration: 0,02 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 27,95 | 23,65 | — |
| 11 | 27,48 | 23.18 | 7,9 |
| 18 | 27,15 | 22,85 | 8,3 |
| 35 | 26,06 | 21,76 | 10,3 |
| 41,5 | 25,90 | 21,60 | 9,5 |
| 49 | 25,44 | 21,44 | 9,9 |
| 56 | 25,06 | 20,76 | 10,1 |
| 61 | 24,85 | 20,55 | 9,8 |
| $\infty$ | 4,30 | — | |
| | | Mittel $k+k' \cdot 10^4$: | 9,4 |

entsprechend 9,6 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 52%.

Kieselsäure-methylglykolester
und Natriummethylglykolat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_3H_7O_2Na$;
328,2 mg $Si(O_2C_3H_7)_4$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g l-Menthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 2,22 | 10,52 | — |
| 40,5 | 2,45 | 10,29 | 3,5 |
| 63,5 | 2,71 | 10,03 | 4,0 |
| 96,0 | 3,02 | 9,72 | 4,0 |
| 125,5 | 3,20 | 9,54 | 3,8 |
| 136,5 | 3,31 | 9,43 | 3,8 |
| $\infty$ | 12,74 | — | |
| | | Mittel $k+k' \cdot 10^4$: | 3,82 |

entsprechend 6,25 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 37,5%.

Kieselsäure-methylglykolester
und Natriummethylglykolat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_3H_7O_2Na$;
328,2 mg $Si(O_2C_3H_7)_4$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g l-Menthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 4,66 | 8,08 | — |
| 45 | 5,24 | 7,50 | 7,2 |
| 62 | 5,38 | 7,36 | 6,5 |
| 85 | 5,67 | 7,07 | 6,8 |
| 104 | 5,85 | 6,89 | 6,7 |
| 118 | 6,04 | 6,70 | 6,9 |
| 136 | 6,13 | 6,61 | 6,4 |
| $\infty$ | 12,74 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 6,73 |

entsprechend 7,0 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 30%.

Kieselsäure-methylglykolester
und Natriummethylglykolat.

100 ccm Lösung enthalten: 20 ccm 0,1 n $C_3H_7O_2Na$;
656,6 mg $Si(O_2C_3H_7)_4$; Konzentration: 0,02 normal;
20 g l-Menthon; 2 dcm Rohrlänge

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 2,89 | 9,85 | — |
| 8,5 | 3,30 | 9,44 | 21,7 |
| 18,0 | 3,63 | 9,11 | 18,8 |
| 26,5 | 3,93 | 8,81 | 18,3 |
| 34,5 | 4,20 | 8,54 | 17,9 |
| 41,5 | 4,43 | 8,31 | 17,8 |
| $\infty$ | 12,74 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 18,9 |

entsprechend 10,4 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 48%.

Kieselsäure-methylglykolester
und Natriummethylglykolat.

100 ccm Lösung enthalten: 20 ccm 0,1 n $C_3H_7O_2Na$;
656,6 mg $Si(O_2C_3H_7)_4$; Konzentration: 0,02 normal;
20 g l-Menthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 3,93 | 8,81 | — |
| 15,5 | 4,51 | 8,23 | 19,1 |
| 22,0 | 4,82 | 7,92 | 21,1 |
| 28,0 | 5,11 | 7,63 | 22,3 |
| 34,0 | 5,31 | 7,43 | 21,8 |
| 37,5 | 5,52 | 7,22 | 23,1 |
| 42,0 | 5,74 | 7,00 | 23,8 |
| 46,5 | 5,80 | 6,94 | 22,3 |
| $\infty$ | 12,74 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$ | 21,9 |

entsprechend 11,25 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 43,8%.

Kieselsäure-allylester und Natriumallylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_3H_5ONa$;
256,2 mg $Si(OC_3H_5)_4$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 29,61 | 26,09 | — |
| 11 | 29,35 | 25,83 | 4,0 |
| 28 | 28,99 | 25,47 | 3,8 |
| 41 | 28,85 | 25,33 | 3,2 |
| 52,5 | 28,73 | 25,21 | 2,8 |
| 75,5 | 27,85 | 24,33 | 4,0 |
| $\infty$ | 3,52 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$ | 3,6 |

entsprechend 7,5 cm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 25%.

Kieselsäure-allylester und Natriumallylat.

100 ccm Lösung enthalten: 10 ccm 0,1 n $C_3H_5ONa$;
256,2 mg $Si(OC_3H_5)_4$; Konzentration: 0,01 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 24,85 | 21,33 | — |
| 24 | 24,45 | 20,93 | 3,5 |
| 30 | 24,39 | 20,87 | 3,1 |
| 34,5 | 24,28 | 20,76 | 3,4 |
| 43 | 24,10 | 20,58 | 3,5 |
| 50 | 23,99 | 20,47 | 3,6 |
| 56,5 | 23,84 | 20,32 | 3,7 |
| 69 | 23,59 | 20,07 | 3,8 |
| $\infty$ | 3,52 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 3,53 |

entsprechend 7,3 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 27%.

Kieselsäure-allylester und Natriumallylat.

100 ccm Lösung enthalten: 20 ccm 0,1 n $C_3H_5ONa$;
512,4 mg $Si(OC_3H_5)_4$; Konzentration: 0,02 normal;
20 g d-Isomenthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 24,09 | 20,57 | — |
| 10 | 23,18 | 19,66 | 15,7 |
| 15,5 | 22,88 | 19,36 | 17,0 |
| 20,5 | 22,75 | 19,23 | 14,3 |
| 25 | 22,47 | 18,95 | 14,2 |
| 30 | 22,35 | 18,83 | 12,8 |
| 38 | 21,93 | 18,41 | 12,7 |
| 41,5 | 21,52 | 18,00 | 14,0 |
| $\infty$ | 3,52 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 14,4 |

entsprechend 13,2 ccm 0,1 n Alkoholat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 34%.

Phosphorigsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 30 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$;
498,4 mg $P(OC_2H_5)_3$; Konzentration: 0,03 normal;
20 g l-Menthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 7,64 | 5,63 | — |
| 10 | 9,18 | 4,09 | 138 |
| 16 | 9,84 | 3,43 | 134 |
| 23 | 10,49 | 2,78 | 133 |
| 30,5 | 11,10 | 2,17 | 136 |
| 36,5 | 11,42 | 1,85 | 134 |
| 50,0 | 12,05 | 1,22 | 133 |
| $\infty$ | 13,27 | | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 134.7 |

entsprechend 23,7 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 21%.

Antimonigsäure-äthylester und Natriumäthylat.

100 ccm Lösung enthalten: 30 ccm 0,1 n $C_2H_5ONa$;
770,8 mg $Sb(OC_2H_5)_3$; Konzentration: 0,03 normal;
20 g l-Menthon; 2 dcm Rohrlänge.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 6,54 | 6,73 | — |
| 18,5 | 7,54 | 5,73 | 37,7 |
| 25 | 7,83 | 5,44 | 37,0 |
| 29 | 8,03 | 5,24 | 37,5 |
| 32 | 8,19 | 5,08 | 38,2 |
| 36 | 8,29 | 4,98 | 36,3 |
| 38 | 8,43 | 4,84 | 37,7 |
| $\infty$ | 13,27 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 37,4 |

entsprechend 7,1 ccm 0,1 n Äthylat in 100 ccm Lösung.
Angelagerte Alkoholatmenge = 76,3%.

## III. Untersuchungen über die Umesterungsgeschwindigkeit der Orthosäureester mit l-Menthol.

### Ausführung der Versuche und Berechnung.

Das zu den Versuchen benutzte l-Menthol wurde sorgfältig im Vakuum destilliert. Siedepunkt$_{15}$ 101—102 Grad.

2,3985 g Sbst.; 20 ccm Petroläther; 2 dcm;

$$\alpha \overset{25^0}{\underset{Hg}{}} = -13{,}09; \; [\alpha] \overset{25^0}{\underset{Hg}{}} = -54{,}58$$

1,8739 g Sbst.; 20 ccm Methanol; 2 dcm;

$$\alpha \overset{25^0}{\underset{Hg}{}} = -10{,}12; \; [\alpha] \overset{25^0}{\underset{Hg}{}} = -54{,}05$$

3,1232 g Sbst.; 25 ccm Äthanol; 2 dcm;

$$\alpha \overset{25^0}{\underset{Hg}{}} = -13{,}61; \; [\alpha] \overset{25^0}{\underset{Hg}{}} = -54{,}47$$

Das Menthol wurde in einem 20 ccm Meßkolben, der bei 25 Grad geeicht war, eingewogen. Der Hals des Kölbchens war nach oben zu auf eine Länge von ca. 5 cm auf 1,5 cm Durchmesser erweitert und konnte durch einen gut sitzenden Schliffstopfen verschlossen werden. Um die sehr wasserempfindlichen Ester in das Meßgefäß einzufüllen, wurde anstelle des Glasstöpsels ein doppelt durchbohrter Gummistopfen aufgesetzt, an dem ein Tropftrichter und ein Chlorcalciumrohr befestigt war. Der Trichter, der einen Inhalt von ca. 30 ccm hatte, war nach oben hin durch einen Gummistopfen mit Chlorcalciumrohr verschlossen.

Das Kölbchen wurde zunächst zu $^3/_4$ mit dem im Versuch angewandten Ester gefüllt, darauf in den Thermostaten eingehängt, bis alles Menthol gelöst war, und dann bei einer Temperatur von 25 Grad bis zur Marke aufgefüllt. Die Polarisationsröhre war 2 dcm lang, die Versuchstemperatur betrug 25 Grad. Die Inversionsröhre war während der Beobachtung mit einem Gummistopfen verschlossen, in dem ein Thermometer und ein Chlorcalcium- bzw. Phosphorpentoxydrohr befestigt war.

Zur Bestimmung des Endwinkels, $\rho\infty$, wurden die Versuchslösungen in geeigneten Gefäßen solange in den Thermostaten eingehängt, bis der Drehungswinkel sich nicht mehr veränderte. Die Kieselsäureester, die sich zum Teil sehr langsam umestern, mußten in ihren Lösungen zur Bestimmung des Endwinkels zeitweilig auf 70—80 Grad erwärmt werden. Die Versuchslösungen wurden dann noch solange bei 25 Grad aufbewahrt, bis der Drehungswinkel konstant blieb.

Über die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten vergleiche den Theoretischen Teil, Seite 16.

### Arsenigsäure-methylester.

1.8739 g = 12 Millimol l-Menthol; 20 ccm $As(OCH_3)_3$; 2 dcm-Rohr.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 12.15 | 8,35 | — |
| 9 | 12.90 | 7,60 | 45,2 |
| 13,5 | 13,12 | 7,38 | 44,0 |
| 18,5 | 13,54 | 6,96 | 42,8 |
| 25,5 | 13,83 | 6,67 | 38,3 |
| 30,5 | 14,14 | 6,36 | 38,9 |
| 35,5 | 14,47 | 6,03 | 39,9 |
| 43,5 | 14,91 | 5,59 | 40,0 |
| 50,5 | 15,27 | 5,23 | 40,2 |
| 58,0 | 15,67 | 4,83 | 41,1 |
| 70,5 | 16,12 | 4,38 | 39,7 |
| 77,5 | 16,37 | 4,13 | 39,4 |
| 86,0 | 16,71 | 3,79 | 39,9 |
| 97,0 | 17,06 | 3,44 | 39,7 |
| 103,5 | 17,23 | 3,27 | 39,4 |
| 110,0 | 17,51 | 2,99 | 40,6 |
| 120,5 | 17,77 | 2,73 | 40,4 |
| $\infty$ | 20,50 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$ = | 41,2 |

### Arsenigsäure-äthylester.

1,8739 g = 12 Millimol l-Menthol; 20 ccm $As(OC_2H_5)_3$; 2 dcm Rohr.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 14,52 | 7,70 | — |
| 9,5 | 15,77 | 6,45 | 81,0 |
| 15,0 | 16,63 | 5,59 | 92,7 |
| 17,7 | 16.96 | 5,26 | 93,5 |
| 25,3 | 17,60 | 4,82 | 87,7 |
| 29,2 | 17,94 | 4,28 | 87,3 |
| 33,0 | 18,43 | 3,79 | 93,3 |
| 37,0 | 18,74 | 3,48 | 93,2 |
| 41,7 | 19,00 | 3,22 | 90,8 |
| 46,7 | 19,34 | 2,88 | 91,5 |
| 53,0 | 19,73 | 2,49 | 92,5 |
| 57,4 | 19,90 | 2,32 | 90,8 |
| ∞ | 22,22 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 90,4 |

### Arsenigsäure-n-propylester.

1,8739 g = 12 Millimol l-Menthol; 20 ccm $As(n\text{-}OC_3H_7)_3$; 2 dcm Rohr.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 15,58 | 6,19 | — |
| 2,6 | 16,33 | 5,44 | 215 |
| 4.2 | 17,03 | 4,74 | 276 |
| 6,2 | 17,48 | 4,29 | 257 |
| 7,7 | 17,85 | 3,92 | 262 |
| 13,2 | 18,71 | 3,06 | 232 |
| 15,0 | 19,09 | 2,68 | 242 |
| 16,8 | 19,38 | 2,39 | 246 |
| 19,6 | 19.79 | 1,98 | 253 |
| 20,4 | 20,13 | 1,64 | 283 |
| 25,6 | 20,35 | 1,42 | 250 |
| 27,9 | 20,43 | 1,34 | 230 |
| 31,0 | 20,75 | 1,02 | 253 |
| 33,9 | 20,87 | 0,90 | 241 |
| 36,5 | 21,04 | 0,73 | 254 |
| 43,4 | 21,28 | 0,49 | 234 |
| ∞ | 21.77 | | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$: | 249 |

Arsenigsäure-i-propylester.

1,8739 g = 12 Millimol l-Menthol; 20 ccm $As(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_3$; 2 dcm Rohr

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 12,71 | 7,30 | — |
| 11,3 | 13,48 | 6,53 | 42,8 |
| 17,8 | 13,83 | 6,18 | 40,6 |
| 26,2 | 14,31 | 5,70 | 41,0 |
| 30,7 | 14,46 | 5,55 | 38,8 |
| 34,5 | 14,63 | 5,38 | 38,4 |
| 39,9 | 14,84 | 5,17 | 37,3 |
| 44,0 | 14,94 | 5,07 | 36,4 |
| 51,3 | 15,31 | 4,70 | 37,3 |
| 58,0 | 15,42 | 4,59 | 34,8 |
| 70,0 | 15,69 | 4,32 | 32,5 |
| $\infty$ | 20,01 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4 =$ | 38.0 |

Kieselsäure-methylester.

2,4986 g = 16 Millimol l-Menthol; 20 ccm $Si(OCH_3)_4$; 2 dcm Rohr.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 13,81 | 4,02 | — |
| 18,5 | 13,89 | 3,94 | 4,7 |
| 31,0 | 13,93 | 3,90 | 4.2 |
| 46,5 | 14,00 | 3,83 | 4,5 |
| 99,5 | 14,13 | 3,70 | 3,6 |
| 202,0 | 14,31 | 3,52 | 2,9 |
| 234,5 | 14,44 | 3.39 | 3.2 |
| 276,0 | 14,51 | 3,32 | 3,0 |
| 335,0 | 14,71 | 3,12 | 3,3 |
| 1146,0 | 15,27 | 2,56 | |
| 3 Tg. a. 60—70° | | | |
| +1 Tg. a. 25° erw. | 17,39 | 0,44 | |
| 6 Tg. a. 25° erw. | 17,83 | — | — |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4 =$ | 3,68 |

Kieselsäure-äthylester.

2,4986 g = 16 Millimol l-Menthol; 20 ccm $Si(OC_2H_5)_4$; 2 dcm Rohr.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 14,85 | 5,75 | — |
| 36,0 | 15,01 | 5,59 | 3,5 |
| 55,5 | 15,10 | 5,50 | 3,6 |
| 67,5 | 15,20 | 5,40 | 4,1 |
| 80,5 | 15,32 | 5,28 | 4,6 |
| 94,5 | 15,46 | 5,14 | 5,2 |
| 106,5 | 15,49 | 5,11 | 4,9 |
| 120,5 | 15,57 | 5,03 | 4,8 |
| 135,5 | 15,67 | 4,93 | 5,0 |
| 150,5 | 15,74 | 4,86 | 4,9 |
| 164,5 | 15,80 | 4,80 | 4,8 |
| 180,5 | 15,87 | 4,73 | 4,7 |
| ∞ | 20,60 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$ = | 4,56 |

Kieselsäuren-n-propylester.

2,4986 g = 16 Millimol l-Menthol; 20 ccm $Si(O\text{-}n\text{-}C_3H_7)_4$; 2 dcm Rohr.

| t | $\rho$ | $\rho\infty - \rho^t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 14,65 | 6,55 | — |
| 213 | 14,74 | 6,46 | 0,28 |
| 911 | 14,85 | 6,35 | 0,15 |
| 1230 | 14,98 | 6,22 | 0,18 |
| 1673 | 15,03 | 6,17 | 0,16 |
| 2370 | 15,15 | 6,05 | 0,15 |
| 2685 | 15,26 | 5,94 | 0,16 |
| 3070 | 15,30 | 5,90 | 0,15 |
| ∞ | 21,20 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$ = | 0,18 |

## Kieselsäure-i-propylester.

2.4986 g = 16 Millimol l-Menthol; 20 ccm $Si(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$; 2 dcm Rohr.

| t | ρ | $\rho\infty - \rho t$ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 14,55 | 5,81 | — |
| 1395 | 14,86 | 5,50 | 0,17 |
| 1830 | 14,96 | 5,40 | 0,17 |
| 2805 | 15,11 | 5,25 | 0,19 |
| 3465 | 15,18 | 5,18 | 0,17 |
| 4365 | 15,31 | 5,05 | 0,14 |
| 4770 | 15,40 | 4,96 | 0,14 |
| 5700 | 15,48 | 4,88 | 0,13 |
| ∞ | 20,30 | — | |
| | | Mittel $k + k' \cdot 10^4$ = | 0,16 |

## Phosphorigsäure-äthylester.

1,8739 g = 12 Millimol l-Menthol; 20 ccm $P(OC_2H_5)_3$; 2 dcm Rohr.

| t | ρ | $k + k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 0 | 10,65 | — |
| 1 Stunde | 10.62 | — |
| 2 Stunden | 10,62 | — |
| 9 Stunden | 10,63 | — |
| 18 Stunden | 10,65 | — |
| 30 Stunden | 10.68 | — |
| | $k + k' \cdot 10^4$ = | 0 |

### Antimonigsäure-äthylester.

1,8739 g = 12 Millimol l-Menthol; 20 ccm $Sb(OC_2H_5)_3$; 2 dcm Rohr.

| t | ρ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 0 | 24,60 | — |
| 6 | 24,57 | |
| 11 | 24,55 | |
| 53 | 24,59 | |
| 228 | 24,61 | |
| 19 Stunden | 24,58 | |
| 7 Tage | 24,57 | — |

$k+k' \cdot 10^4 = \infty$

### Borsäure-i-propylester.

1,8739 g = 12 Millimol l-Menthol; 20 ccm $B(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_3$; 2 dcm Rohr.

| t | ρ | $k+k' \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 0 | 16,87 | — |
| 270 | 16,86 | |
| 600 | 16,88 | |
| 955 | 16,84 | |
| 1215 | 16,84 | |
| 7 Tage | 16,99 | — |

$k+k' \cdot 10^4 = \infty$

# Lebenslauf.

Am 5. Mai 1899 wurde ich, Wilhelm Overbeck, Sohn des Fabrikanten Julius Overbeck und seiner Gattin Hedwig, geb. Schmieding, in Dortmund geboren. Ich bin evangelisch und besitze die deutsche Reichsangehörigkeit.

Ich besuchte die Vorschule in Dortmund, dann von Ostern 1909 bis Ostern 1915 das Realgymnasium in Lünen, darauf das Landerziehungsheim von Dr. Lietz in Haubinda und bis zu meiner Einberufung zum Heeresdienst im Juni 1917 das Bismarckrealgymnasium in Dortmund.

Nach Kriegsende absolvierte ich einen Kriegsteilnehmerkursus am Bismarckrealgymnasium in Dortmund und erhielt am 3. Mai 1920 das Reifezeugnis.

Ich studierte dann Chemie. Vom Sommersemester 1920 bis Wintersemester 1920/21 war ich in Berlin, vom Sommersemester 1921 bis Sommersemester 1926 in Würzburg immatrikuliert. Ab Wintersemester 1928/29 studierte ich an der Philipps-Universität in Marburg, wo ich am 28. Februar 1929 das I. Verbandsexamen, am 6. Juni 1930 das II. Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie und am 22. März 1933 das Doktorexamen bestand. Seither hielt ich mich in Marburg als Liebigassistent auf, danach erhielt ich in Mannheim an der Zellstoff-Fabrik Waldhof eine Anstellung als Chemiker.

Durch eine Kriegserkrankung wurde mein Studium verzögert und mehrere Jahre unterbrochen.

Meine akademischen Lehrer waren:

Anschütz, v. Auwers, Baars, Dimroth, Emmert, Gabriel, Grimm, Grüneisen, Krollpfeifer, Kutscher, Marckwald, Meerwein, Strecker, Thiel, Wittig.

Ich bin ihnen für mancherlei Anregung und Hilfe zu Dank verpflichtet.